www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

JAARGANG 24, 1962, no. 7 blz. 193-228 Verschenen: 20 december 1962

Philips Technisch Tijdschrift

BEHANDELEND TECHNISCHE VRAAGSTUKKEN
SAMENHANGENDE MET DE PRODUKTEN, WERKWIJZEN EN ONDERZOEKINGEN
VAN DE N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN

SCHOKBEPROEVING VAN GLOEILAMPEN

door E. W. van HEUVEN *).

621.326.001.45

Voor gebruik in trams, treinen, schepen, fabrieken e.d. worden gloeilampen gefabriceerd die speciaal bestand zijn tegen schokken en trillingen, de zogenaamde lampen met versterkte constructie. In het onderstaande artikel wordt het ontwerpen van dergelijke lampen slechts zijdelings behandeld en wordt in hoofdzaak gesproken over het probleem hoe dergelijke lampen op een voldoende reproduceerbare wijze kunnen worden beproefd.

Invloed van schokken en trillingen op een gloeilamp

Het metaal wolfraam, waarvan de gloeidraden van alle gangbare gloeilampen zijn gemaakt, heeft behalve het zeer hoge smeltpunt, dat voor deze toepassing van doorslaggevende betekenis is, ook twee minder gunstige eigenschappen: een zeer groot soortelijk gewicht en — bij de hoge werktemperatuur — een zeer lage vloeigrens. De combinatie van deze twee eigenschappen heeft tot gevolg dat bij het construeren van een gloeilichaam terdege rekening moet worden gehouden met het gevaar van doorzakken. Dit geldt vooral bij gespiraliseerde gloeidraden, die men toepast hetzij ter beperking van de verliezen door warmtegeleiding (nl. bij alle gloeilampen met gasvulling), hetzij alleen om de fabricage te kunnen mechaniseren (bij vacuümlampen).

Het doorzakken wordt enerzijds bestreden door het wolfraamdraad met behulp van speciale toevoegingen („dope") een geschikte kristallijne structuur te geven [1]), anderzijds door de gloeispiraal op zoveel punten als nodig te ondersteunen. De plaatselijke afkoeling, die de steunoogjes veroorzaken, is natuurlijk nadelig voor het lichtrendement. Men voorziet derhalve normale gloeilampen van slechts zoveel steunoogjes dat de inwendige spanningen die in de draad ten gevolge van de zwaartekracht ontstaan, de toelaatbare grens juist niet overschrijden. Het vereiste aantal van de steunoogjes zal dan nog afhangen van parameters als de dikte van de draad en de diameter en spoed van de spiraal — en al deze parameters te zamen kiest men zodanig dat een zo hoog mogelijk lichtrendement wordt verkregen. Dat de genoemde grens voor de mechanische spanningen in de praktijk vrij dicht wordt genaderd, kan men zien aan lampen die hun gehele levensduur in dezelfde stand hebben gebrand: de gloeispiraal vertoont dan een lichte guirlandeachtige doorzakking.

Staat een gloeilamp bloot aan schokken of trillingen, dan werken op de gloeispiraal traagheidskrachten, die vele tientallen malen groter kunnen zijn dan het gewicht van de draad. De genoemde grens voor de mechanische spanningen kan dan worden overschreden, zodat de spiraal bezwijkt. Maar ook als de spiraal niet breekt doch slechts wordt gedeformeerd (plaatselijk uitgerekt), lijdt de lamp schade. Immers, een uitgerekt gedeelte van de spiraal (*fig. 1*) daalt in temperatuur, in vacuümlampen doordat zo'n gedeelte minder straling van andere spiraalgedeelten opvangt, in lampen met gasvulling doordat het per lengte-eenheid van de draad meer warmte aan het gas afgeeft [2]). De plaatselijke afkoeling doet de weerstand van dat spiraalgedeelte dalen, de stroom wordt dientengevolge iets groter en doet de temperatuur in de gehele overige

*) Philips' Hoofdindustriegroep Licht, Eindhoven.

[1]) Zie b.v. J. L. Meijering en G. D. Rieck, De functie van toevoegsels in wolfraam voor gloeidraden, Philips techn. T. **19**, 109-117, 1957.

[2]) Zie b.v. W. Geiss, Verbeteringen in de lichtopbrengst van gloeilampen, Philips techn. T. **6**, 338-345, 1941.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

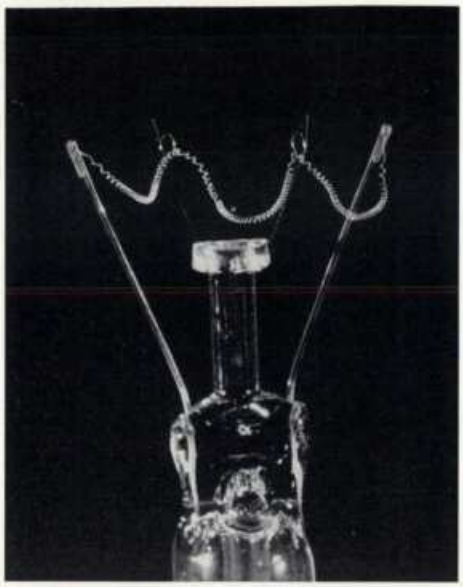


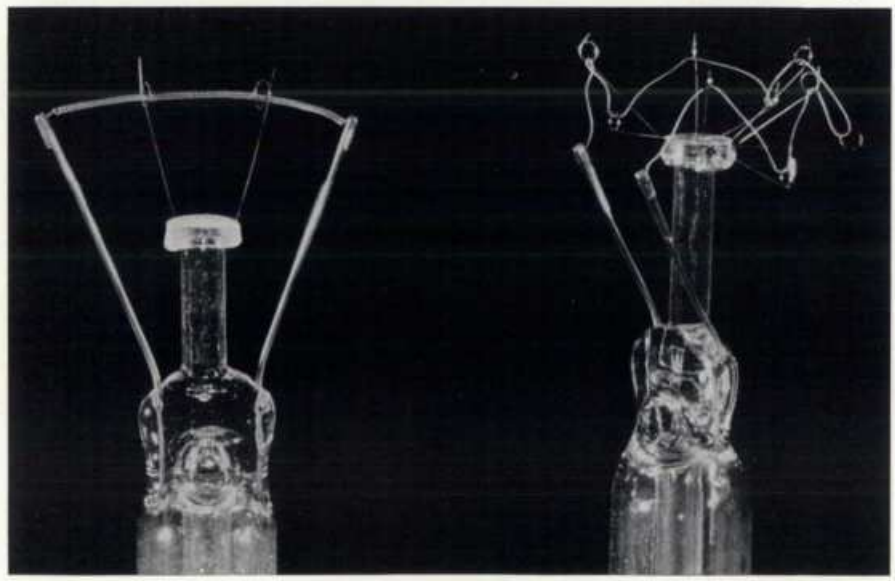
Fig. 1. Gloeispiraal die onderworpen is geweest aan schokken, waardoor gedeelten van de spiraal zijn uitgerekt. Op plaatsen waar de windingen het verst van elkaar verwijderd zijn, is de temperatuur het laagst. Dit heeft tot gevolg een verlaging van de weerstand en dus een vergroting van de stroom, waardoor de levensduur kleiner wordt.

spiraal iets stijgen, zodat het wolfraam daar sneller verdampt en de gloeispiraal sneller aan zijn einde komt.

In geval van trillingen kunnen behalve de grote, variërende traagheidskrachten — waarvan dan de maximale waarde de veroorzaakte schade bepaalt — ook secundaire verschijnselen een ongunstige invloed op de levensduur hebben, zoals het optreden van resonantie en het rammelen van de spiraal in de steunoogjes.

Voor gebruik op plaatsen waar de lampen doorlopend aan schokken en trillingen blootstaan, b.v. in trams, treinen, schepen en fabrieken, heeft men om deze redenen gloeilampen met versterkte constructie ontworpen. De meest voor de hand liggende maatregel ter versterking van het gloeilichaam is het aanbrengen van meer steunoogjes. Aangezien men echter daardoor in ieder geval iets van het lichtrendement moet prijsgeven, kan men beter het gehele ontwerp van de gloeilamp weer op de helling zetten, en de gewenste grotere sterkte ook op andere wijze realiseren. In de eerste plaats zal men dan bij voorkeur afstappen van de gasvulling, die voor normale gloeilampen, althans bij een vermogen $\geqq 25$ W, algemeen is ingevoerd, omdat hij een hogere gloeitemperatuur en daardoor een hoger lichtrendement mogelijk maakt. Gaat men nl. tot vacuüm terug, dan kan men een dikkere gloeidraad kiezen, wat de sterkte ten goede komt. Vervolgens kan men de diameter van de spiraal verkleinen en/of de spoed vergroten. Voor vermogens $\geqq 75$ W is de vacuümlamp echter geen redelijke propositie meer, men past daarvoor dus weer gasvulling toe; alleen ziet men dan in de meeste gevallen af van de kunstgreep van het dubbel spiraliseren, die bij normale gloeilampen met gasvulling wordt toegepast ter verdere verbetering van het lichtrendement, maar die tot nogal slappe gloeilichamen leidt. In *fig. 2* zijn ter vergelijking het gloeilichaam van een gewone gloeilamp en van een lamp met versterkte constructie van het zelfde vermogen naast elkaar afgebeeld.

Of de voor een bepaald lamptype genomen maatregelen ter versterking van de constructie het gewenste resultaat opleveren, kan pas met zekerheid worden vastgesteld wanneer de lamp in de praktijk zijn deugdelijkheid heeft bewezen. In vele gevallen wil echter de gebruiker of de fabrikant op korte termijn een indruk hebben van de mechanische sterkte van een lamp (of beter gezegd: van het gloeilichaam), b.v. als hij moet besluiten of een bepaald type lamp in gebruik kan worden genomen, of als een nieuw ontwerp moet worden ontwikkeld. Met dit doel zijn een groot aantal beproevingsappa-



a *b*

Fig. 2. Het gloeilichaam van een gewone gloeilamp (*a*) en van een gloeilamp met versterkte constructie (*b*), voor hetzelfde vermogen. Het gloeilichaam in (*a*) is dubbel gespiraliseerd, dat in (*b*) slechts enkel. Men lette ook op het grotere aantal steunoogjes in het tweede geval.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

raten geconstrueerd, die alle op hetzelfde principe berusten: men meet de levensduur van de lampen op een brandraam dat onafgebroken in een toestand van schokken en trillingen wordt gehouden. Gezien de in de praktijk zeer uiteenlopende omstandigheden waarin de lampen worden gebruikt, is een dergelijke mechanische beproeving, met een bepaald, ingewikkeld (dikwijls vrij slecht gedefinieerd) patroon van krachten, slechts representatief voor enkele speciale gevallen. Een ander nadeel van de bestaande apparaten is dat verschillende exemplaren, ook wanneer deze geheel volgens dezelfde specificatie zijn gebouwd, de lampen geenszins aan hetzelfde patroon van krachten blijken te onderwerpen. De resultaten, verkregen op verschillende exemplaren van hetzelfde type beproevingsapparaat, kunnen dus niet zomaar met elkaar worden vergeleken. Ten slotte blijkt het, wanneer men zich baseert op het genoemde principe, een moeilijke opgave ervoor te zorgen dat een apparaat in de loop van de tijd dezelfde eigenschappen behoudt. Het niveau van de krachten die men op versterkte lampen moet uitoefenen om een merkbaar effect op de levensduur te verkrijgen, is nl. op den duur verre van onschadelijk voor het apparaat zelf. De met hetzelfde apparaat maar met enige tussentijd verkregen resultaten zijn dan al evenmin direct vergelijkbaar.

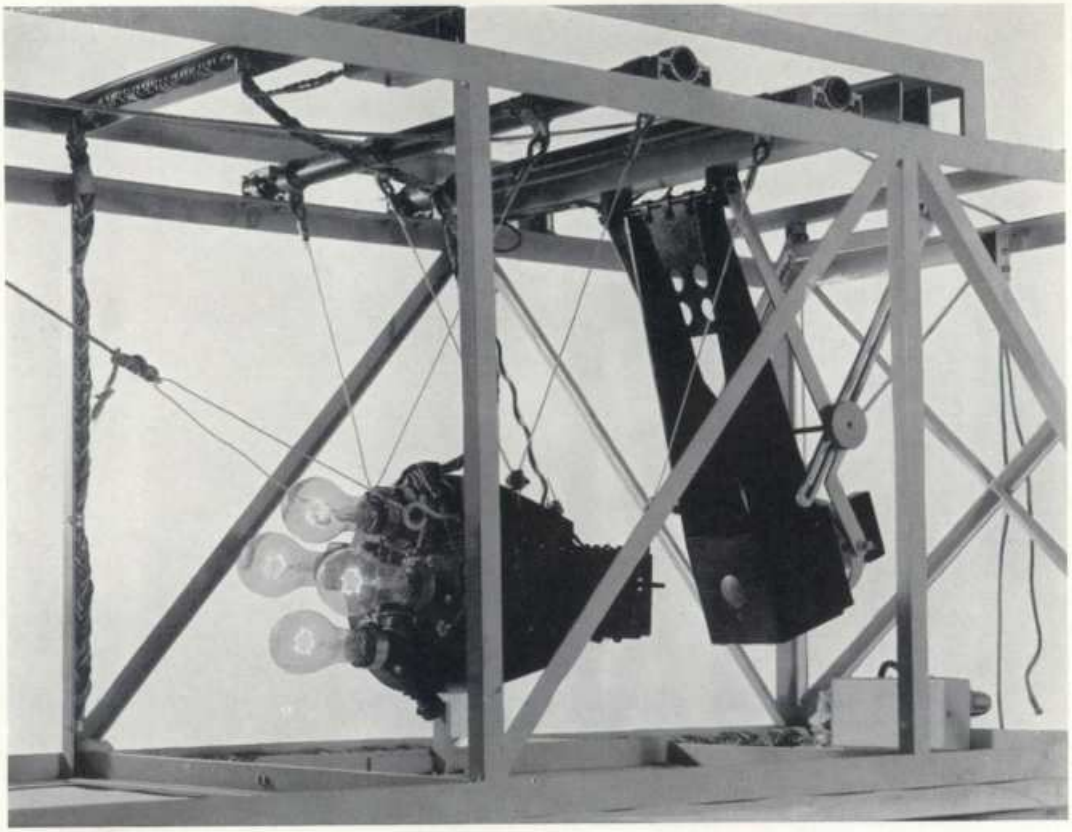


Fig. 3. Het apparaat voor de schokbeproeving van gloeilampen, geconstrueerd in het laboratorium voor sterkte-onderzoek van Philips' Hoofdindustriegroep Licht.

Een nieuw beproevingsapparaat

Om aan de genoemde nadelen van de bestaande apparaten te ontkomen, zijn we begonnen met de ontwikkeling van een aantal nieuwe apparaten. De in de praktijk optredende krachten worden vrijwel steeds voortgebracht door een samenstel van schokken en sinusvormige trillingen, maar we hebben als uitgangspunt aangenomen dat de mechanische sterkte van de gloeispiraal kan worden beproefd door zijn bestandheid tegen elk der componenten afzonderlijk te bepalen. Een volledige beproeving wordt dan verkregen door een bepaald lamptype te onderwerpen aan schokken en aan trillingen met diverse frequenties. We zullen ons nu tot één aspect van de beproeving beperken, nl. de schokbeproeving, en we zullen het apparaat beschrijven dat we voor dit doel hebben geconstrueerd.

Bij de ontwikkeling van dit apparaat is zorg gedragen dat de hevigheid van de schokken zeer nauwkeurig kan worden ingesteld, zodat de beproeving gebeurt met goed gedefinieerde krachten en dus de metingen, gedaan met verschillende exemplaren van het toestel, gemakkelijk met elkaar kunnen worden vergeleken. Tevens is voorzien in de mogelijkheid om de hevigheid van de schokken in een breed gebied te variëren, waardoor vele lamptypes

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

met hetzelfde apparaat kunnen worden onderzocht.

Fig. 3 is een foto van een der eerste uitvoeringen van het apparaat, in *fig. 4* is het schematisch getekend. Het bestaat in hoofdzaak uit een aanbeeld A, dat aan vier stalen draden D hangt, en een hamer H, die rond een as O kan slingeren. Wanneer hamer en aanbeeld in de evenwichtsstand hangen, raken ze elkaar juist, en wel in punt P. De werking van het apparaat is als volgt. In het aanbeeld worden vier te beproeven lampen gemonteerd en daaraan wordt

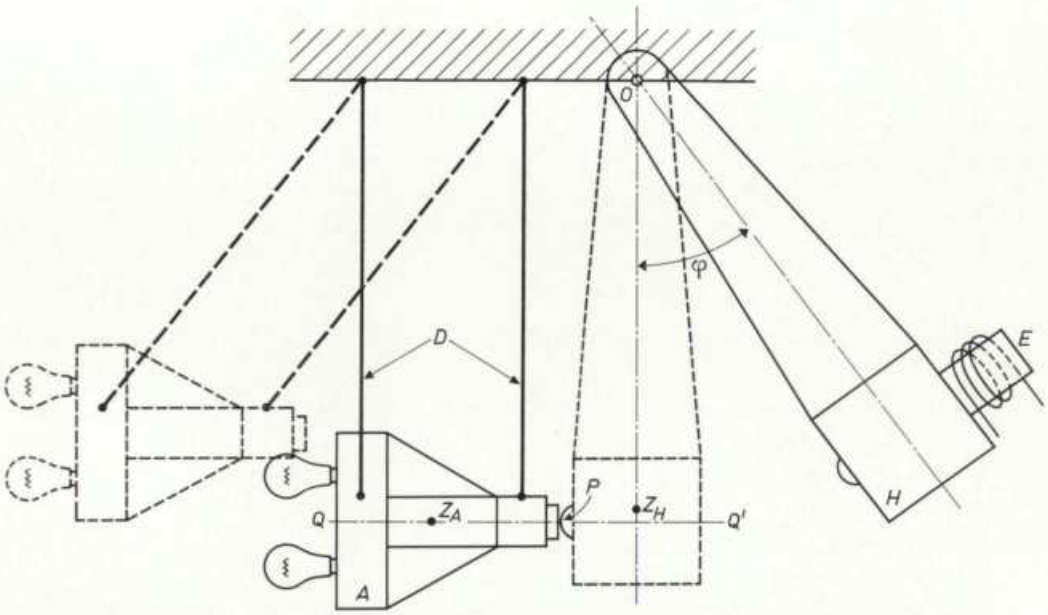


Fig. 4. Schematische voorstelling van het apparaat. Vier exemplaren van het te beproeven lamptype worden gemonteerd in het aan draden D opgehangen aanbeeld A. De om as O draaibare hamer H valt, nadat hij door uitschakelen van de elektromagneet E is losgelaten, tegen het aanbeeld en veroorzaakt een schok hierin, resulterende in een bepaalde snelheid. Aan het einde van zijn zwaai wordt het aanbeeld door een speciale inrichting opgevangen. De hamer komt bij de botsing geheel tot rust.

met flexibele toevoerdraden de vereiste elektrische spanning gelegd. De hamer wordt over een instelbare hoek φ omhoog gebracht en in deze stand door een elektromagneet E vastgehouden. Door uitschakelen van de stroom door de magneet wordt de hamer zonder beginsnelheid losgelaten. Door de schok van de botsing tussen hamer en aanbeeld ondergaat elk der lampen een kortstondige versnelling; de traagheidskracht die ten gevolge hiervan op de gloeidraad werkt, is de goed gedefinieerde kracht die men voor de beproeving wenst. De snelheid die het aanbeeld na de botsing heeft, neemt geleidelijk af doordat het wint aan hoogte. Aan het einde van de zwaai wordt het aanbeeld door een speciale inrichting opgevangen, zodat het niet tegen de hamer kan terugvallen. Alles is zo geregeld dat er op de gloeidraden geen andere noemenswaardige krachten worden uitgeoefend dan de traagheidskrachten tijdens de botsing. De maten en gewichten van hamer en aanbeeld zijn zo gekozen dat de hamer bij de botsing geheel tot rust komt.

De feitelijke beproeving bestaat uit het toedienen van een serie schokken van onderling gelijke hevigheid. Bij een nieuwere uitvoering van het apparaat gebeurt dit automatisch, met een frequentie van b.v. 6 schokken per minuut. Het effect van de traagheidskrachten wordt vastgesteld door meting van de verandering van de stroom door elk van de vier lampen. Een deformatie van een gloeispiraal heeft immers, zoals we in de vorige paragraaf hebben gezien, een vergroting van de stroom tot gevolg. De na afloop van de serie schokken gemeten procentuele vergroting van de stroom door de gloeispiraal dient dus als kwantitatieve indicatie van zijn mechanische sterkte. Het aantal en de hevigheid van de toe te dienen schokken worden voor elk lamptype van te voren vastgesteld en zodanig gekozen dat de resulterende stroomvergroting ca. 5% bedraagt.

Met deze wijze van beproeven verkrijgen we een betrouwbaarder gegeven over de mechanische sterkte dan met de tot dusver gebruikte apparaten, terwijl er ook niet meer tot het einde van de levensduur van de lampen op het resultaat behoeft te worden gewacht. Een hiermee verband houdend voordeel van de beproevingsmethode is dat we nu beschikken over de mogelijkheid om veranderingen

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

van de mechanische sterkte gedurende de levensduur te bestuderen, aangezien we als het ware een „momentopname" van de mechanische sterkte maken.

We behandelen nu achtereenvolgens een aantal punten die bij de ontwikkeling van het apparaat speciale aandacht hebben gekregen.

Het trefpunt

Het trefpunt P moet bij het aanbeeld liggen op de lijn QQ' die op het moment van de botsing evenwijdig aan de snelheid van de hamer door het zwaartepunt Z_A van het aanbeeld kan worden getrokken (zie fig. 4). Werd het aanbeeld in een ander punt getroffen, dan zou er op de beschreven slingerbeweging een slingering rondom het zwaartepunt worden gesuperponeerd, die ongewenste extra traagheidskrachten op de gloeispiralen zou veroorzaken. De lijn QQ' is voor het aanbeeld tevens een viertallige as van symmetrie. De vier te beproeven lampen kunnen dus op symmetrische plaatsen in het aanbeeld worden gemonteerd, zodat we er zeker van zijn dat ze steeds aan dezelfde versnelling blootstaan.

Ook de plaats van het trefpunt bij de hamer moet aan bepaalde voorwaarden voldoen. We willen nl. voorkomen dat de hamer bij elke botsing een reactieschok in het gestel teweegbrengt. Een reactieschok kan de oorzaak zijn van trillingen in het gestel, verlenging van de contacttijd (zie hieronder), slijtage in de legers e.d. en daardoor de reproduceerbaarheid van de beproeving in gevaar brengen. De reactieschok kan worden geëlimineerd door de afstand tussen het ophangpunt O van de hamer en de lijn QQ' gelijk te maken aan de lengte van de mathematische slinger met dezelfde slingertijd als de hamer. In een Aanhangsel van dit artikel wordt hiervoor het bewijs gegeven.

Valhoek en contacttijd

Het aanbeeld, dat aanvankelijk de snelheid nul heeft, wordt tijdens de botsing versneld tot een snelheid v_A, die daarna weer geleidelijk afneemt tot nul. In theorie duurt de botsing oneindig kort, in de praktijk heeft de botsingstijd een eindige waarde t_c (*fig. 5*), doordat hamer en aanbeeld ter plaatse van het trefpunt een kleine elastische deformatie ondergaan. De gemiddelde versnelling tijdens de botsing bedraagt dus v_A/t_c. Deze gemiddelde versnelling bepaalt de grootte van de traagheidskracht waarmee de gloeispiralen worden beproefd. Voor elk te beproeven type lamp wordt voor de gemiddelde versnelling een geschikte waarde gekozen, die dan gedurende de beproeving constant moet blijven. In

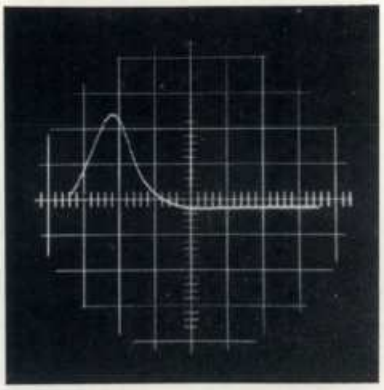


Fig. 5. Oscillogram van de versnelling van het aanbeeld tijdens de botsing. De breedte van een hokje beantwoordt aan een tijd van 0,2 milliseconde, de hoogte ervan aan een versnelling van 100× die van de zwaartekracht.

verband hiermee stellen we aan de valhoek φ, waarvan v_A in de eerste plaats afhangt, de eis dat hij in een groot gebied nauwkeurig moet kunnen worden ingesteld, en aan de contacttijd t_c de eis dat hij zo min mogelijk varieert.

De valhoek

De valhoek kan met een nauwkeurigheid van ongeveer 1° worden ingesteld met een hulpapparaatje, dat is afgebeeld in *fig. 6*. Het bestaat uit een

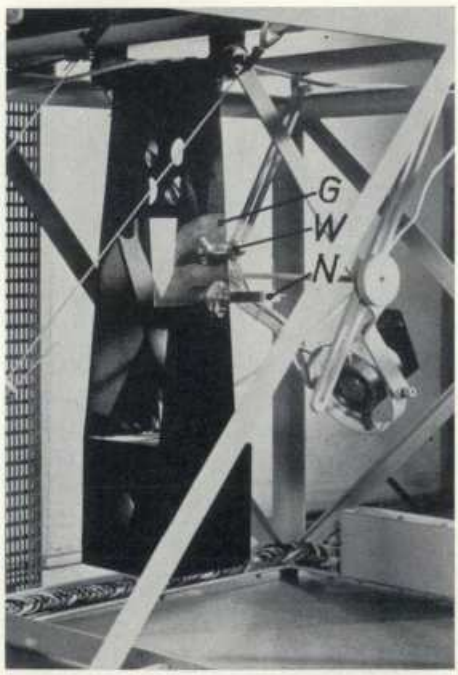


Fig. 6. De hamer met daarop gemonteerd het hulpapparaat waarmee de valhoek φ van de hamer wordt ingesteld. Rechts van de hamer ziet men de elektromagneet en de cardanische ophanging ervan.

Het hulpapparaat wordt aan de hamer bevestigd wanneer deze los in de evenwichtsstand hangt. De graadboog G wordt met het waterpas W horizontaal gericht en de wijzer N wordt op het nulpunt van de schaal ingesteld. Daarna wordt de graadboog ten opzichte van de wijzer over de gewenste valhoek gedraaid, de hamer wordt tegen de magneet getrokken en door het verstellen van de magneetophanging worden hamer en magneet in die stand gebracht waarin het waterpas weer horizontaal staat.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

graadboog G waarop een waterpas W is bevestigd en een wijzer N. Voor de werking ervan zij naar het onderschrift verwezen.

In fig. 6 is ook te zien dat de verkophanging van de magneet scharniert om dezelfde as als de hamer. De magneet zelf is bevestigd in cardanische ringen, waardoor het voorvlak ervan zich geheel vrij tegen het achtervlak van de hamer kan vlijen. In het midden van het voorvlak van de magneet is een microschakelaar gemonteerd, waarvan het schakelpalletje ongeveer 1 mm buiten de magneet uitsteekt. De stroom door de magneet wordt pas ingeschakeld wanneer de hamer het palletje raakt, en de magneet kan zich dus eerst zonder aantrekking op het achtervlak van de hamer richten. Dit voorkomt dat de magneet de hamer — voor zover de speling in het leger dit toelaat — in een verkeerde stand vasthoudt, waardoor deze bij de botsing zijdelingse bewegingen van het aanbeeld zou teweegbrengen. Een bijkomstig voordeel van deze constructie is, dat de stroom pas wordt ingeschakeld wanneer hamer en magneet elkaar vrijwel raken, zodat ze niet met een klap tegen elkaar aankomen, waardoor de valhoek zou kunnen worden ontregeld.

De elektromagneet moet sterk genoeg zijn om ook bij de grootste valhoek het gewicht van de hamer ruimschoots te kunnen dragen. Dit brengt het gevaar mee dat bij kleine valhoeken, waarvoor de nodige aantrekkingskracht zeer klein is, het remanente magnetisme van de magneet reeds voldoende is om de hamer vast te houden, zodat deze na het uitschakelen van de stroom zou kunnen blijven kleven. Parallel aan de magneetspoelen is daarom een condensator in de schakeling opgenomen, die met de spoelen samen een resonantiekring vormt. Na het uitschakelen van de gelijkstroom vloeit er nu door de magneetspoelen een exponentieel afnemende wisselstroom, die een volledige demagnetisatie bewerkt, zodat de hamer ook bij kleine valhoek onmiddellijk wordt losgelaten.

De contacttijd

De lengte van de contacttijd wordt in de eerste plaats bepaald door de hardheid van hamer en aanbeeld ter plaatse van het trefpunt. Om de contacttijd kort te maken, zijn in hamer en aanbeeld stootstukken van gehard staal gemonteerd. De contacttijd hangt verder nog af van allerlei factoren als slijtage van de legers en aantasting van de stootstukken. Hij kan voldoende constant worden gehouden mits het apparaat zeer nauwkeurig is geconstrueerd en goed wordt onderhouden.

We meten de contacttijd met behulp van het elektrisch contact dat hamer en aanbeeld met elkaar maken: we laten hierdoor een keten sluiten waarin een condensator wordt geladen. De spanning van de condensator na de botsing is een maat voor t_c. Men vindt over het algemeen waarden die liggen tussen 0,45 en 0,55 milliseconde.

Fig. 7 is een nomogram, dat we gebruiken om de gemiddelde versnelling een van te voren gekozen waarde te geven. Nadat de contacttijd is gemeten, kan men de voor de gekozen gemiddelde versnelling vereiste valhoek in het nomogram aflezen. De lengte van de contacttijd wordt gedurende de beproeving voortdurend in het oog gehouden. Indien hij varieert, wordt de valhoek overeenkomstig gecorrigeerd.

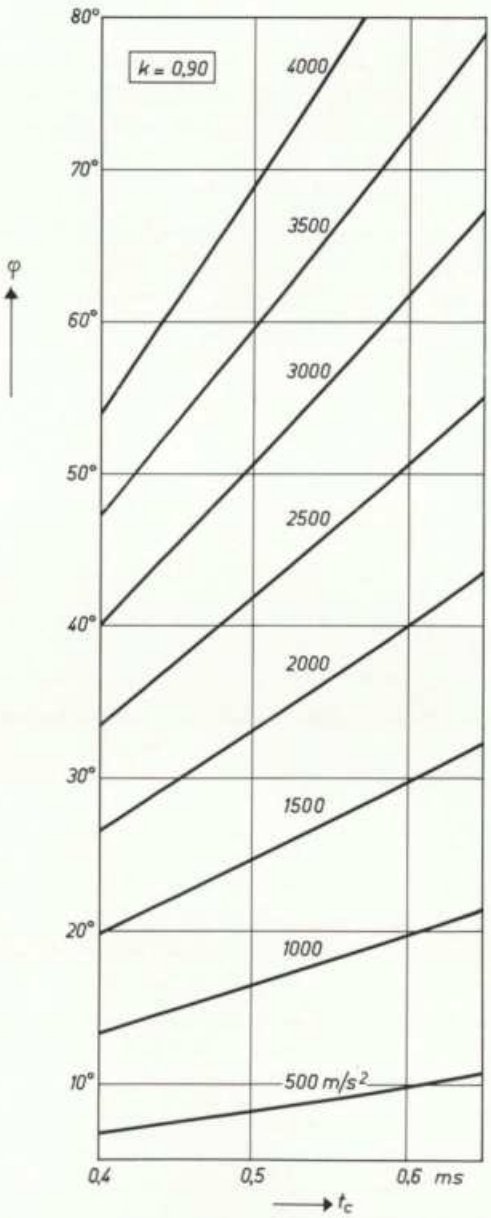


Fig. 7. Nomogram waarin kan worden afgelezen welke waarde de valhoek φ moet hebben om, bij een gegeven lengte van de contacttijd t_c, het aanbeeld de gewenste gemiddelde versnelling te geven.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

De botsingscoëfficiënt

Wanneer we de grootte van de schok S definiëren als de verandering van impuls ten gevolge van de botsing, dan is de schok in de hamer gelijk aan mv_H, waarin m en v_H resp. de massa van de hamer en zijn snelheid vlak voor de botsing zijn. (De snelheid van de hamer na de botsing is immers gelijk aan nul.) Tijdens de botsing gaat er steeds een kleine hoeveelheid energie verloren, b.v. door het ontstaan van warmte, zodat de impuls van de hamer niet geheel op het aanbeeld wordt overgedragen. Met andere woorden: de schok in het aanbeeld is een factor k kleiner dan de schok in de hamer. We noemen deze factor k de botsingscoëfficiënt. Het is uiteraard gewenst dat k maar weinig kleiner is dan 1 en bovendien geen variatie vertoont. Door het nemen van speciale voorzorgen — waartoe o.a. behoort dat bij de hamer en bij het aanbeeld de onderdelen tot een zeer star geheel worden samengevoegd — kan aan k een zeer constante waarde worden gegeven, die meestal ligt tussen 0,87 en 0,90. Met de waarde van k, die experimenteel wordt bepaald, moet bij het opstellen van het nomogram in fig. 7 rekening worden gehouden. Aangezien de waarde van k van apparaat tot apparaat verschilt, moet voor elk apparaat een daarbij behorend nomogram worden berekend.

Meetresultaten

In *fig. 8* is voor een bepaald type lamp de relatieve stroomvergroting — gemiddeld over vier gelijktijdig beproefde exemplaren — weergegeven als functie van het aantal schokken n. De beproeving is uitgevoerd bij de vier in de figuur vermelde waarden van de gemiddelde versnelling. De plotselinge vergroting van de stroom, overeenkomend met de knikken in elk van de krommen, is toe te schrijven aan het ontstaan van lussen in de gloeidraad,

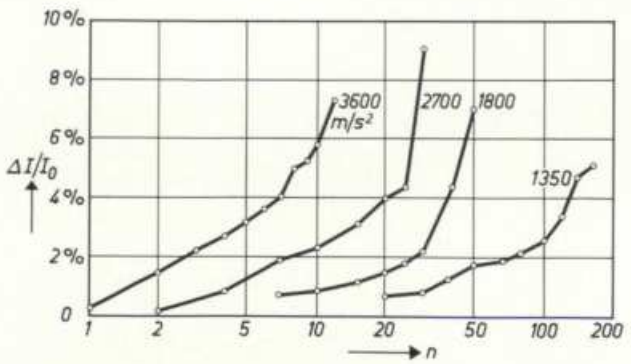


Fig. 8. Relatieve vergroting van de stroom door de gloeidraad van een bepaald type lamp, gemiddeld over vier gelijktijdig beproefde exemplaren, als functie van het aantal schokken n, bij vier in de figuur vermelde waarden van de gemiddelde versnelling.

waardoor gedeelten daarvan worden kortgesloten. De waarden 3600 m/s² en 1350 m/s² van de gemiddelde versnelling zijn voor het beproeven van het genoemde type ongeschikt, aangezien bij de eerste te snel vorming van lussen optreedt en men bij de tweede te lang moet wachten op een merkbare vergroting van de stroom. De valhoek moet dus zo worden gekozen dat de gemiddelde versnelling tussen de beide uitersten in komt te liggen. Op een dergelijke wijze wordt voor elk lamptype een geschikte waarde voor de gemiddelde versnelling gekozen.

Aanhangsel: Berekening van de gewenste plaats van het trefpunt in de hamer

Over het algemeen gaat de botsing tussen hamer en aanbeeld gepaard met een reactieschok S_r (*fig. 9*). We zullen aantonen dat bij een geschikte keuze van de afstand h tussen het ophangpunt O en de lijn QQ' door het trefpunt deze reactieschok gelijk aan nul wordt.

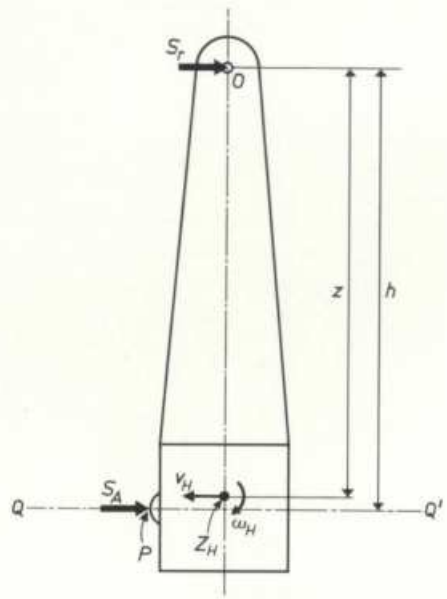


Fig. 9. Ter berekening van de meest geschikte plaats van het trefpunt P.

De snelheid van de hamer op het moment van de botsing kan worden ontbonden in twee componenten, nl. een rechtlijnige snelheid v_H van het gehele lichaam en een hoeksnelheid ω_H rondom het zwaartepunt Z_H (dat tot O de afstand z heeft). Aangezien het ophangpunt O op zijn plaats blijft, bestaat tussen deze twee snelheden de relatie:

$$v_H + z\,\omega_H = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

De massa's van hamer en aanbeeld zijn aan elkaar gelijk, en aangezien de massa van de kop van de hamer veel groter is dan die van de steel, is hierdoor met voldoende nauwkeurigheid voldaan aan de wens dat de hamer door de botsing tot rust komt. Dit betekent dat de beweging van de hamer geheel wordt omgezet in een impulsverandering (= schok) S_A van het aanbeeld en in de reactieschok S_r [3]). Volgens de wetten

[3]) Het bewijs ondergaat geen wezenlijke verandering wanneer ook de botsingscoëfficiënt k erin wordt betrokken.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

van behoud van impuls en impulsmoment geldt:

$$m_H v_H = S_A + S_r \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

en

$$I_Z \omega_H = (h - z) S_A - z S_r , \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

waarin I_Z het traagheidsmoment van de hamer ten opzichte van het zwaartepunt is. Door v_H en ω_H uit (1), (2) en (3) te elimineren, vinden we voor S_r:

$$S_r = S_A \left[\frac{z(h-z)}{I_Z} - \frac{1}{m}\right] : \left[\frac{z^2}{I_Z} + \frac{1}{m}\right].$$

De reactieschok S_r zal dus gelijk nul zijn indien

$$\frac{z(h-z)}{I_Z} = \frac{1}{m}. \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

We kunnen deze voorwaarde in een eenvoudiger vorm brengen door I_Z uit te drukken in het traagheidsmoment I_O ten opzichte van het ophangpunt, dat kan worden gevonden met de bekende slingerformule:

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{I_O}{mgz}} = 2\pi \sqrt{\frac{l_s}{g}}.$$

Hierin is l_s de lengte van een mathematische slinger die dezelfde slingertijd T heeft als de hamer. I_O wordt dus gegeven door:

$$I_O = mzl_s .$$

I_O hangt met I_Z samen volgens:

$$I_O = I_Z + mz^2 ,$$

zodat

$$I_Z = mzl_s - mz^2 .$$

Hierdoor gaat (4) over in:

$$h = l_s ,$$

waarmee bewezen is dat de reactieschok S_r gelijk nul wordt wanneer we de afstand h gelijk maken aan de equivalente slingerlengte l_s.

Samenvatting. Voor gebruik in trams, treinen, schepen, fabrieken e.d. worden gloeilampen gefabriceerd die speciaal bestand zijn tegen schokken en trillingen. In dit artikel wordt een apparaat beschreven waarmee dergelijke lampen, en in het bijzonder het gloeilichaam daarvan, op zeer reproduceerbare wijze kunnen worden onderworpen aan een schokbeproeving. Vier gelijktijdig te beproeven lampen worden in een aanbeeld gemonteerd, dat aan vier stalen draden is opgehangen. Een zware slinger (de hamer) wordt vanuit een instelbare valhoek losgelaten, komt in botsing met het aanbeeld en veroorzaakt daardoor een schok in de lampen. Als kwantitatieve indicatie voor de sterkte van het beproefde lamptype dient de in procenten van de beginwaarde uitgedrukte vergroting van de stroom door de gloeispiraal die wordt veroorzaakt door een serie schokken waarvan het aantal en de hevigheid van te voren zijn gekozen. De valhoek van de hamer kan in een wijd gebied nauwkeurig worden ingesteld. De duur van het contact tussen hamer en aanbeeld bij de botsing wordt gemeten, en voor een eventuele variatie daarvan wordt gecorrigeerd door wijziging van de valhoek. Op deze wijze is bereikt dat op het apparaat vele lamptypes onder goed gedefinieerde omstandigheden kunnen worden beproefd.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

DUBBELE MAGNETISCHE RESONANTIE

door G. E. G. HARDEMAN *).

539.194

De methodes van paramagnetische resonantie en kernspinresonantie hebben vaste voet gekregen als hulpmiddel voor het onderzoek naar de wijze waarop de materie is opgebouwd uit atomen, en zelfs als analysemethode in de industrie. Wat het eerste betreft, denke men ten aanzien van de paramagnetische resonantie b.v. aan de bestudering van de bouw van stoorcentra in een vaste stof, en ten aanzien van de kernspinresonantie aan de bouw van moleculen en kristallen. De laatste jaren zijn een reeks onderzoekingen gedaan waarbij in een preparaat de beide genoemde resonanties gelijktijdig worden geïnduceerd. In aansluiting op de vroeger in dit tijdschrift verschenen artikelen over paramagnetische en kernspinresonantie wordt thans een der mogelijke soorten van deze „dubbele" resonantie, in zijn verschillende verschijningsvormen, uit theoretisch en praktisch oogpunt belicht.

Inleiding

Naast de reeds ca. 15 jaar bekende methodes der paramagnetische resonantie en der kernspinresonantie, die eerder in dit tijdschrift beschreven zijn [1][2]), heeft men in de laatste jaren verwante experimentele methodes ontwikkeld, die gebaseerd zijn op een of andere vorm van „dubbele" resonantie. Eén hiervan berust op het effect dat bij bepaalde stoffen de kernspinresonantie (k.r.) aanzienlijk sterker wordt — we omschrijven dit aanstonds nauwkeuriger — als men tegelijkertijd de paramagnetische resonantie (p.r.) induceert. Ook het omgekeerde kan voorkomen: beïnvloeding van de paramagnetische resonantie door gelijktijdige excitatie van de kernspinresonantie [3]).

De versterking van de kernspinresonantie, waartoe we ons in dit artikel zullen beperken, hangt samen met het merkwaardige feit dat door het induceren van de paramagnetische resonantie de spins der atoomkernen in veel sterkere mate worden gericht dan bij dezelfde temperatuur en in hetzelfde uitwendige magneetveld normaal het geval zou zijn. Dank zij dit verschijnsel, dat wordt aangeduid met de naam „dynamische polarisatie van kernmomenten", is het in sommige gevallen mogelijk de kernspinresonantie waar te nemen aan preparaten die zonder dynamische polarisatie een onvoldoende resonantiesignaal zouden opleveren.

In principe kan dynamische polarisatie worden teweeggebracht in alle stoffen die tegelijkertijd paramagnetische centra (b.v. paramagnetische atomen of ionen, kleurcentra of vrije radicalen) èn atoomkernen met een magnetisch moment bevatten. Zowel de elektronen waaraan het paramagnetisme te danken is, als de kernen veroorzaken een magneetveld in hun directe omgeving, waardoor er een magnetische wisselwerking tussen deze deeltjes bestaat.

De mogelijkheid van een dynamische kernspinpolarisatie is voor het eerst geopperd door Overhauser [4]). Hij voorspelde in 1953 dat, bij voldoend sterk induceren van de p.r. der geleidingselektronen in een metaal, het signaal van de k.r. der metaalatomen aanzienlijk zou toenemen. Kort daarna werd dit effect inderdaad gevonden door Carver en Slichter [5]), en wel bij het metaal lithium. Het experiment werd uitgevoerd met een constant uitwendig magneetveld van 0,003 Wb/m² (30 gauss) en met een frequentie van 84 MHz voor de p.r. en van 50 kHz voor de k.r. van het isotoop ^{7}Li. Deze wisselvelden werden opgewekt in twee spoelen die een onderling gekruiste stand hadden om de wederzijdse inductie tot een minimum te beperken. Het preparaat bestond uit een fijn poeder, om de wisselvelden beter in de stof te laten binnendringen. Zonder het veld van 84 MHz bleef het signaal van de k.r. beneden het ruisniveau van de detector. Na inschakelen van de 84-MHz-oscillator kwam het signaal te voorschijn.

Na een recapitulatie van de paramagnetische en de kernspinresonantie, waarbij we tevens de te gebruiken notatie introduceren, willen we in dit artikel een beknopte uiteenzetting geven van de mechanismen volgens welke de dynamische kernspinpolarisatie tot stand komt, geïllustreerd met

*) Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven.

[1]) J. S. van Wieringen, Philips techn. T. **19**, 325, 1957.

[2]) D. J. Kroon, Philips techn. T. **21**, 278, 1959.

[3]) Er bestaan nog diverse andere vormen van dubbele resonantie. Een inmiddels zeer bekend geworden voorbeeld is de werking van de maser. Het verband hiervan met ons onderwerp zal verderop in dit artikel nog ter sprake komen (blz. 207). Ook in de optische spectroscopie worden bepaalde vormen van dubbele resonantie toegepast.

[4]) A. W. Overhauser, Phys. Rev. **91**, 476, 1953 en **92**, 411, 1953.

[5]) T. R. Carver en C. P. Slichter, Phys. Rev. **92**, 212, 1953.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

eigen en anderer experimenten waarbij deze mechanismen min of meer puur optraden. Tot slot geven we een korte beschrijving van het voor dit soort onderzoek vereiste instrumentarium.

Paramagnetische resonantie en relaxatie

Globaal gesproken, berust de mogelijkheid tot het opwekken van paramagnetische resonantie op het feit dat een elektron in een magneetveld (inductie B) in slechts twee quantumtoestanden kan voorkomen. Deze beide quantumtoestanden corresponderen met een verschillende energie; het verschil zij ΔE_S. Stelt men een in een magneetveld geplaatst systeem van paramagnetische centra die ieder slechts één elektron bevatten dat tot het magnetische moment bijdraagt, bloot aan een elektromagnetisch wisselveld van zodanige frequentie ν_S dat $h\nu_S = \Delta E_S$ is (h is de constante van Planck), dan worden tussen de beide quantumtoestanden overgangen geïnduceerd; *fig. 1*. Indien in het paramagneticum tevens een zg. relaxatie-mechanisme werkzaam is, dat de verandering in de niveaubezetting die door de overgangen teweeggebracht wordt, op een andere wijze weer te niet tracht te doen, dan kan uit het wisselveld voortdurend energie opgenomen worden. Bij de frequentie ν_S constateert men dan een absorptie die bij andere frequenties afwezig is [1]). Het p.r.-spectrum bestaat dus in het eenvoudigste geval uit één enkele (absorptie-)lijn. Daar ΔE_S afhangt van de sterkte van het magneetveld, wordt de frequentie ν_S eveneens bepaald door B. In de praktijk houdt men meestal de frequentie van het wisselveld constant (een gebruikelijke waarde is 10^4 MHz, golflengte dus 3 cm) en wordt B langzaam gevarieerd.

We formuleren de beschrijving van het principe thans wat nauwkeuriger en algemener. De energie E_S van een paramagnetisch centrum (atoom, ion) met een magnetisch moment μ_S dat veroorzaakt wordt door de spins van één of meer elektronen — de bijdrage van het baanimpulsmoment der elektronen verwaarlozen we — is gelijk aan het tegengestelde van het scalaire produkt van de vectoren μ_S en $\mathbf{B}$ en heeft de waarde $-\mu_S B \cos\vartheta$. In formule:

$$E_S = -\boldsymbol{\mu}_S \,.\, \mathbf{B} = -\mu_S B \cos\vartheta \,. \quad . \; . \; . \quad (1)$$

Hierin is ϑ de hoek tussen de richtingen van μ_S en $\mathbf{B}$. Volgens de quantumtheorie is

$$\mu_S = \gamma_S \frac{h}{2\pi} \sqrt{S(S+1)}. \quad . \; . \quad (2)$$

Hierin is S het spinquantumgetal (het resulterende spinquantumgetal voor het gehele atoom), dat de waarden $\frac{1}{2}$, 1, $\frac{3}{2}$ enz. kan aannemen, en γ_S de zg. gyromagnetische verhouding. Deze hangt samen met de lading e en de massa m van het elektron en met de zg. Landé-factor g_S, volgens:

$$\gamma_S = g_S\, e/2m \,.$$

Voor elektronen is g_S positief, d.w.z. γ_S is negatief. (De waarde van g_S is als we het baanimpulsmoment verwaarlozen exact gelijk 2, in werkelijkheid iets groter.)

Beperken we ons, zoals hierboven, tot gevallen waarin slechts één elektron bijdraagt tot het magnetisch moment van het paramagnetische centrum, dan hebben we slechts met één waarde van μ_S te maken, die gevonden wordt door in (2) voor S de waarde $\frac{1}{2}$ te substitueren, die de spin van één elektron representeert.

De tweede precisering van (1) die door de quantumtheorie geëist wordt, is dat cos ϑ slechts $2S+1$ waarden kan hebben. Deze worden gegeven door de formule:

$$\cos\vartheta = \frac{m_S}{\sqrt{S(S+1)}}, \quad . \; . \; . \; . \quad (3)$$

waarin

$$m_S = S,\ S-1,\ \ldots,\ 1-S,\ -S \,.$$

Hebben we weer met slechts één elektron te doen, dan is m_S dus $+\frac{1}{2}$ of $-\frac{1}{2}$ en kan cos ϑ, zoals boven reeds werd vermeld, slechts twee waarden hebben. Uit (2) en (3) volgt dat $\mu_S \cos\vartheta$, de component van μ_S in de $\mathbf{B}$-richting, dan gelijk is aan $\pm\gamma_S h/4\pi$ (d.i. plus of min één Bohr-magneton). Men drukt dit gewoonlijk kortweg uit door te zeggen: de spin is parallel resp. antiparallel met $\mathbf{B}$. In werkelijkheid geldt dit dus alleen voor de genoemde component van μ_S; de richting van μ_S zelf maakt een hoek met de $\mathbf{B}$-richting. Energieniveaus en grootheden die betrekking hebben op het geval dat de spin (het

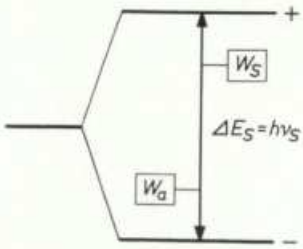


Fig. 1. Niveauschema van een elektron in een magneetveld. Het energieverschil ΔE_S is evenredig met de inductie B. Door een preparaat bloot te stellen aan een wisselveld waarvan de frequentie ν_S voldoet aan de betrekking $\Delta E_S = h\nu_S$, kan men overgangen tussen de beide niveaus induceren (paramagnetische resonantie). De waarschijnlijkheid W_a hiervoor is evenredig met de intensiteit van het wisselveld. De overgangswaarschijnlijkheid van de relaxatie-overgangen die kunnen plaatsvinden door wisselwerking met het kristalrooster is W_S.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

mechanische impulsmoment) parallel is met **B**, kenmerkt men gewoonlijk met een plusteken rechts boven, de andere met een minteken. Er zij nog opgemerkt dat bij elektronen, wegens het negatief zijn van γ_S, de impulsmomentvector tegengesteld gericht is aan het magnetisch moment.

Uit het voorgaande volgt:

$$2\pi\nu_S = |\gamma_S|\, B. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

De kans $W_a dt$ die een elektron heeft om binnen het tijdinterval dt door emissie of absorptie van een quantum $h\nu_S$ van de ene toestand over te gaan in de andere, hangt niet af van de richting van de overgang. De waarde van W_a is evenredig met de intensiteit van het wisselveld, d.w.z. evenredig met het kwadraat van de amplitude daarvan. Dit alles is daaraan toe te schrijven dat de overgangen uitsluitend plaatsvinden onder invloed van het wisselveld (gestimuleerde overgangen). Spontane emissie van quanta vindt bij de hier in aanmerking komende frequenties niet of nauwelijks plaats en W_a bevat dus geen aandeel dat daarmee correspondeert. (Hetzelfde geldt voor kernspinresonantie, versterking van straling met behulp van een maser [6]), enz.)

Ten einde ook een wat preciezer beschrijving te kunnen geven van het samenspel tussen de absorptie van energie uit het wisselveld en het relaxatieverschijnsel, en om de grootte te kunnen berekenen van het vermogen dat continu aan het wisselveld onttrokken kan worden, moeten we letten op het aantal elektronen dat zich per cm³ stof in ieder der beide energieniveaus (quantumtoestanden) bevindt. We noemen dit aantal voor het bovenste niveau n^+ (spin „parallel" met **B**) en voor het onderste n^- (vgl. fig. 1). Het verschil $n^+ - n^-$ is de zg. spinpolarisatie Δn, het totale aantal elektronen $n^+ + n^-$ stellen we voor door n.

Als n^+ en n^- gelijk zijn en dus $\Delta n = 0$ is, hebben er in beide richtingen per tijdseenheid evenveel overgangen plaats. Is $\Delta n \neq 0$, dan zijn er meer overgangen in de ene richting dan in de andere. Het vermogen P_S dat per cm³ stof aan het wisselveld wordt onttrokken, is dan:

$$P_S = -W_a \Delta n\, E_S. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

P_S is dus positief als Δn negatief is, d.w.z. als n^- groter is dan n^+.

Vonden er geen overgangen van andere aard plaats, dan zou volgens de definitie van W_a gelden:

$$\frac{d}{dt}\Delta n = -2W_a \Delta n. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

De spinpolarisatie Δn zou dan exponentieel met de tijd tot nul afnemen en P_S eveneens. Er zou dan verder geen absorptie worden waargenomen.

Tussen het systeem der elektronenspins en het rooster van de stof bestaat echter een thermisch contact. Daardoor zal, bij afwezigheid van het uitwendige wisselveld, de bezetting n_{th}^+ resp. n_{th}^- der niveaus ongelijk zijn. Er stelt zich dan een boltzmannverdeling in, waarbij

$$n_{th}^+/n_{th}^- = \exp(-\Delta E_S/kT). \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Deze verhouding is groter naarmate de temperatuur lager is. Voor de spinpolarisatie volgt daaruit:

$$\Delta n_{th} = n_{th}^+ - n_{th}^- = \frac{\exp(-\Delta E_S/kT) - 1}{\exp(-\Delta E_S/kT) + 1}\, n. \quad (8)$$

Stelt men $-\Delta E_S/kT$ voor door $2\delta_S$, dan kan voor de meeste gevallen verg. (8) herleid worden tot:

$$\Delta n_{th} \approx n\delta_S. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Bij een resonantiefrequentie van 10^4 MHz is nl. zelfs bij 4 °K de grootheid $|2\delta_S| \ll 1$.

Het zal duidelijk zijn dat de waarschijnlijkheid voor een overgang die veroorzaakt wordt door de genoemde wisselwerking met het rooster, niet voor de beide richtingen dezelfde kan zijn. Noemen we die voor de overgang naar boven $W_S{}^{-+}$ en de andere $W_S{}^{+-}$, dan moet in de evenwichtstoestand immers gelden:

$$n_{th}^+ W_S{}^{+-} = n_{th}^- W_S{}^{-+}.$$

Stellen wij het produkt van beide waarschijnlijkheden voor door $W_S{}^2$, dan is:

$$W_S{}^{+-} = W_S \exp(\tfrac{1}{2}\Delta E_S/kT) \approx W_S(1-\delta_S),$$

$$W_S{}^{-+} = W_S \exp(-\tfrac{1}{2}\Delta E_S/kT) \approx W_S(1+\delta_S).$$

Na het optreden van een afwijking herstelt de thermische verdeling (7) zich exponentieel, en wel volgens een oplossing van de met (6) analoge vergelijking:

$$\frac{d}{dt}\Delta n = 2W_S(\Delta n_{th} - \Delta n). \quad . \quad . \quad (10)$$

De in de oplossing optredende karakteristieke tijd τ_S, de zg. „relaxatietijd", is $1/2W_S$.

Met behulp van het bovenstaande kunnen we nu opschrijven hoe de niveaubezetting wordt bij een paramagnetisch resonantie-experiment, en een formule voor het geabsorbeerde vermogen P_S afleiden. Zolang zich nog geen stationaire toestand heeft ingesteld, verandert Δn hierbij volgens:

$$\frac{d}{dt}\Delta n = 2W_S(\Delta n_{th} - \Delta n) - 2W_a \Delta n. \quad (11)$$

[6]) Zie hiervoor b.v. J. Volger, Fysisch onderzoek bij lage temperatuur III, Philips techn. T. **22**, 280-290, 1960.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Hieruit valt, door nul stellen van het linkerlid, af te leiden dat in het stationaire geval Δn gegeven wordt door de formule:

$$\Delta n = \frac{W_s}{W_a + W_s} \Delta n_{th} . \quad . . . . \quad (12)$$

Het vermogen dat dan continu uit het wisselveld wordt geabsorbeerd, is:

$$P_s = -W_a \Delta n \Delta E_s = - \frac{W_a W_s}{W_a + W_s} \Delta n_{th} \Delta E_s . \quad (13)$$

Daar W_a, zoals gezegd, evenredig is met het kwadraat van de amplitude $\hat{b}$ van het uitwendige wisselveld, kan in de meeste gevallen W_a zo sterk gevarieerd worden dat het zin heeft om na te gaan hoe het rechterlid van (13) zich gedraagt in de extreme gevallen $W_a \ll W_s$ (zeer zwak uitwendig veld) en $W_a \gg W_s$ (zeer sterk uitwendig veld). In het eerste geval is, blijkens (12), $\Delta n \approx \Delta n_{th}$ en geldt:

$$P_s \approx -W_a \Delta n_{th} \Delta E_s .$$

Het geabsorbeerde vermogen is dan dus evenredig met $\hat{b}^2$. In het geval dat het wisselveld zeer sterk is, nadert Δn tot nul en wordt

$$P_s \approx -W_s \Delta n_{th} \Delta E_s .$$

In een sterk wisselveld is de absorptie dus nagenoeg onafhankelijk van de intensiteit daarvan (zg. verzadiging). De enige factoren die P_s dan bepalen, zijn W_s — of, zo men wil, de relaxatietijd τ_s — en Δn_{th}, die op hun beurt beide van de temperatuur afhangen. Zoals men uit (9) kan afleiden, wordt Δn_{th} bij dalende temperatuur groter; W_s echter wordt meestal kleiner (de relaxatietijd neemt toe [6]). De meest geschikte waarde van $\hat{b}$ bij p.r.-onderzoek is meestal relatief vrij klein en wordt bepaald door diverse factoren.

Kernspinresonantie

In het geval van atoomkernen geldt mutatis mutandis hetzelfde als hierboven is uiteengezet voor elektronen. Men behoeft slechts het spinquantumgetal S te vervangen door de kernspin I, en de grootheden m en g_s door m_p (protonmassa) en g_I. Beperken we ons weer tot het geval dat $I = \frac{1}{2}$ is, dan zijn er weer twee mogelijke instellingen voor de spin, te weten „parallel" en „antiparallel" met **B**. (We bedoelen hiermee dus weer: de component van het magnetisch moment in de **B**-richting is parallel of antiparallel met **B**.) De niveaubezettingen duiden we hier aan met N^+ resp. N^-. Het totale aantal kernen is N, en de grootheid $\Delta N = N^+ - N^-$ draagt nu de naam kernspinpolarisatie. Voor kernen is de gyromagnetische verhouding:

$$\gamma_I = g_I (e/2m_p) .$$

Hierin heeft $|g_I|$ een waarde die kan variëren van 0,1 tot 10, terwijl γ_I zowel positief als negatief kan zijn. Het energieverschil in een constant veld B bedraagt:

$$\Delta E_I = \gamma_I \frac{h}{2\pi} B . \quad . . . . . \quad (14)$$

Deze toestand is geschetst in *fig. 2*, voor het geval dat $\gamma_I > 0$ is; de +toestand heeft dan de laagste en de —toestand de hoogste energie. De resonantiefrequentie voldoet aan:

$$2\pi\nu_I = \gamma_I B . \quad . . . . . \quad (15)$$

Daar $m_p \approx 2000\ m$ is, is de waarde van $|\gamma_I|$ enkele honderden tot enkele duizenden malen kleiner dan die van $|\gamma_s|$, zodat bij gelijke B het resonantieverschijnsel bij een veel lagere frequentie zal optreden.

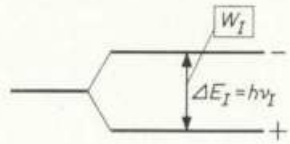


Fig. 2. Niveauschema van een kern in een magneetveld. Het energieverschil ΔE_I is hier bij een zelfde B-waarde ruwweg 1000× zo klein als bij de elektronen. Overgangen kunnen worden geïnduceerd met een wisselveld waarvan de frequentie ν_I voldoet aan $h\nu_I = \Delta E_I$ (kernspinresonantie). W_I is de waarschijnlijkheid van de relaxatie-overgangen.

Ook hier is er op een of andere wijze thermisch contact met het rooster en streeft de niveaubezetting naar de thermische verdeling. De bepalende grootheid $\Delta E_I/kT$ noemen we $-2\delta_I$. Ingeval $|2\delta_I| \ll 1$ is, geldt bij thermisch evenwicht weer in zeer goede benadering:

$$\Delta N_{th} \approx N\delta_I . \quad . . . . \quad (16)$$

Hierin heeft δ_I hetzelfde teken als γ_I. De discussie van de absorptie verloopt geheel analoog aan die bij de paramagnetische resonantie. Voeren we de met resp. W_a en W_s analoge grootheden W_a' en W_I in, dan geldt voor de resonantie-absorptie P_I:

$$P_I = W_a' \Delta N \Delta E_I . \quad . . . . \quad (17)$$

Bij kleine W_a', dus bij een zwak wisselveld, mag men hierin weer ΔN gelijk stellen aan ΔN_{th}. In een sterk wisselveld nadert ΔN weer tot nul en de absorptie tot:

$$(P_I)_\infty = W_I \Delta N_{th} \Delta E_I . \quad . . (18)$$

W_I is gewoonlijk veel kleiner dan W_s, zodat meestal de kernspinrelaxatietijd $\tau_I = 1/2W_I$ veel langer is

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

dan de paramagnetische relaxatietijd τ_S. Daar ruwweg $\Delta E_I \approx 10^{-3}\Delta E_S$ en $\Delta N_{th} \approx 10^{-3}\,\Delta n_{th}$, is de k.r.-absorptie globaal $10^6\times$ zo klein als de p.r.-absorptie.

Dubbele resonantie

Uit de vergelijkingen (13) en (17) valt af te leiden dat zowel bij de p.r. als bij de k.r. het geabsorbeerde vermogen evenredig is met de polarisatie der desbetreffende deeltjes. Dit verklaart waarom, zoals in de aanhef vermeld werd, de k.r.-absorptie toeneemt als men erin slaagt de kernspinpolarisatie te vergroten.

De mogelijkheid om deze vergroting teweeg te brengen door gelijktijdige inductie van p.r.-overgangen — de dynamische kernspinpolarisatie — die, zoals gezegd, de basis vormt van het type van onderzoek waarover dit artikel handelt, berust op het bestaan van diverse soorten van magnetische wisselwerking tussen de kernen en de voor het paramagnetisme verantwoordelijke elektronen. In het volgende hoofdstuk zullen we de aard van deze wisselwerkingen nader onderzoeken en laten zien welke effecten ze teweeg kunnen brengen. We beperken ons daarbij tot een bespreking van de belangrijkste twee, de zg. scalaire koppeling en de dipool-koppeling.

Dynamische kernspinpolarisatie door scalaire koppeling

In vele gevallen wordt de magnetische wisselwerking tussen elektron en kern veroorzaakt door het feit dat het elektron, quantummechanisch gesproken, een zekere waarschijnlijkheid bezit zich ter plaatse van de kern te bevinden. Als men zich voorstelt dat het magnetische moment μ_S dat met de spin van het elektron correspondeert, veroorzaakt wordt door een kringstroompje, dan bestaat er dus eveneens een zekere waarschijnlijkheid dat de kern door dit kringstroompje wordt omvat, zodat de kern een lokaal magneetveld van het elektron ondervindt. Dit lokale veld is evenredig met μ_S. De energie a van deze koppeling is evenredig met het scalaire produkt van de vectoren **I** en **S**:

$$a = A\,\mathbf{I}.\mathbf{S}\,.$$

Hierin stelt A een evenredigheidsconstante voor, terwijl (vgl. formule 2):

$$|\mathbf{S}| = \sqrt{S(S+1)} \quad \text{en} \quad |\mathbf{I}| = \sqrt{I(I+1)}\,.$$

Deze koppeling veroorzaakt, zoals wij zullen zien, vaak een splitsing van de p.r.-lijn in een aantal componenten, de zg. „hyperfijnstructuur". Men noemt daarom A wel de „hyperfijnstructuurconstante". Rekenen we eenvoudigheidshalve weer met het geval dat er per atoom één elektron verantwoordelijk is voor het paramagnetisme, zodat men kan zeggen dat de kernen en elektronen in de stof „gepaard" voorkomen, dan zijn er voor ieder paar vier toestanden mogelijk; bij beide standen die de kernspin kan hebben ten opzichte van het uitwendige magneetveld, kan de elektronenspin parallel of antiparallel zijn met de kernspin. We duiden deze vier toestanden aan met $++$, $+-$, $-+$ en $--$, waarbij het eerste teken betrekking heeft op de kernspin en $+$ en $-$ respectievelijk parallel en antiparallel met **B** betekenen. Ingeval er sprake is van scalaire koppeling tussen kern en elektron, vindt men de energieniveaus van deze toestanden niet door eenvoudig $\frac{1}{2}h\nu_S$ en $\frac{1}{2}h\nu_I$ (met het juiste teken) te sommeren, maar moet er nog een bedrag $\pm\frac{1}{2}a$ worden toegevoegd. Voor een geval waarbij $\gamma_I > 0$ is, is dit $+\frac{1}{2}a$ als de spins onderling parallel zijn en $-\frac{1}{2}a$ als ze antiparallel zijn. In formule (vgl. *fig. 3*):

$$\left.\begin{aligned} E_{+-} &= -\tfrac{1}{2}h\nu_S - \tfrac{1}{2}h\nu_I - \tfrac{1}{2}a \\ E_{--} &= -\tfrac{1}{2}h\nu_S + \tfrac{1}{2}h\nu_I + \tfrac{1}{2}a \\ E_{++} &= +\tfrac{1}{2}h\nu_S - \tfrac{1}{2}h\nu_I + \tfrac{1}{2}a \\ E_{-+} &= +\tfrac{1}{2}h\nu_S + \tfrac{1}{2}h\nu_I - \tfrac{1}{2}a \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad (19)$$

Bij aanleggen van een uitwendig magneetveld zal theoretisch in ons geval dus zowel de p.r.- als de k.r.-lijn zich in tweeën moeten splitsen. Bij de p.r. kan men dit rechtstreeks waarnemen. Bij de k.r.

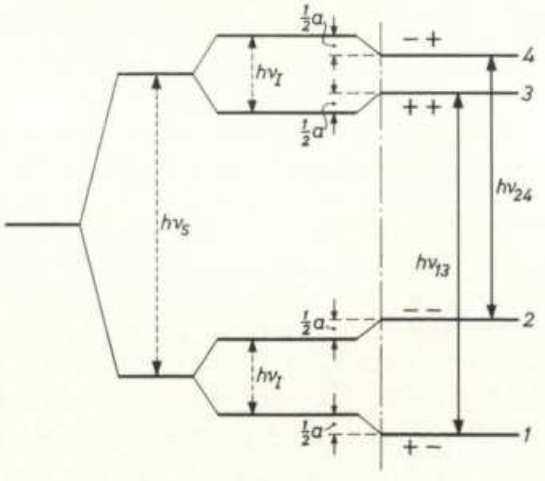


Fig. 3. Rechts van de punt-streeplijn: niveauschema van het systeem kern-elektron in het geval van (zwakke) scalaire koppeling. Links van deze lijn kan men zien hoe de energie van de vier niveaus samenhangt met $h\nu_S$, $h\nu_I$ en de koppelingsenergie a. Door de koppeling wordt de paramagnetische resonantielijn (oorspronkelijke frequentie ν_S) gesplitst in twee componenten met frequenties ν_{13} en ν_{24}, die een bedrag a/h groter, resp. kleiner zijn dan ν_S. De tekens $+$ en $-$ geven aan of het impulsmoment (de spin) „parallel" of „antiparallel" is met **B**: het eerste teken slaat op de kern, het tweede op het elektron.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

is dit door diverse oorzaken niet het geval; hier is de splitsing der niveaus slechts langs een omweg vast te stellen.

In het geval van fig. 3 spreekt men van een gescheiden (of opgeloste) hyperfijnstructuur. Strekt de koppeling zich uit tot een aantal kernen rondom één paramagnetisch centrum, dan treedt een groot aantal verschillende resonantiefrequenties op en men neemt een enkele, verbrede en structuurloze resonantielijn waar. Dit is vaak het geval bij vaste stoffen.

We kunnen nu zeer dicht naderen tot ons doel, het verklaren van de versterking van de kernspinpolarisatie door inductie van p.r.-overgangen, door nog de volgende anomale vorm van de hyperfijnsplitsing te beschouwen. In gevallen waar deze anomalie optreedt, neemt men in plaats van een gesplitste of verbrede resonantielijn slechts één enkele, min of meer scherpe, absorptielijn waar, ondanks het feit dat er wel degelijk scalaire koppeling aanwezig is. Het blijkt dat dit effect alleen optreedt bij preparaten waarin de kernen en elektronen ten opzichte van elkaar beweeglijk zijn. Dit is b.v. het geval in metalen, waarin immers de geleidingselektronen zich kunnen bewegen ten opzichte van de rustende kernen, en in vloeistoffen, waarin de paramagnetische centra zich kunnen bewegen ten opzichte van hun omgeving. In dat geval kan de grootte van A aanzienlijk veranderen in een tijd die overeenkomt met de periode van de verschilfrequentie $|\nu_{13} - \nu_{24}| = 2a/h$, hetgeen tot gevolg heeft dat de frequenties ν_{13} en ν_{24} niet meer gescheiden waargenomen worden. (De tijd gedurende welke ze worden uitgezonden, is klein ten opzichte van de tijd die nodig is om één zweving waar te nemen.) Het lijkt dan alsof A nul is: alleen de splitsingen ΔE_S en ΔE_I blijven over, en $\nu_{13} = \nu_{24} = \nu_S$, zodat één enkele smalle resonantielijn ontstaat. Dit effect wordt wel „bewegingsvernauwing" genoemd.

Hoewel bij het optreden van dit verschijnsel de splitsing in componenten achterwege blijft en het uiterlijk dus lijkt alsof men met een geval te doen heeft waarin van geen koppeling sprake is, bestaat er tussen beide gevallen toch een fundamenteel verschil. Doordat de momentele waarden van A ongelijk nul zijn, kunnen er hier, evenals ingeval A constant (en ongelijk nul) is, overgangen plaatsvinden waarbij de spinrichting van kern en elektron beide omkeren; zonder koppeling zijn alleen „pure" kernspin- en elektronenovergangen mogelijk. De „gecombineerde" overgangen kunnen alleen plaatsvinden tussen de toestanden $+-$ en $-+$, de overgangen $++ \rightleftarrows --$ blijven „verboden" (*fig. 4*). Een belangrijk verschil tussen het geval waarbij A constant is en dat waarbij A snel fluctueert, is dat in het eerste geval de overgang $+- \rightleftarrows -+$ uitsluitend kan plaatsvinden door gestimuleerde absorptie of emissie van quanta onder invloed van een uitwendig wisselveld van geschikte frequentie — geheel analoog dus met de normale p.r. of k.r. (vgl. fig. 3) — terwijl dit in het geval van bewegingsvernauwing juist onmogelijk is. Hier treedt deze overgang uitsluitend op zonder emissie of absorptie van straling.

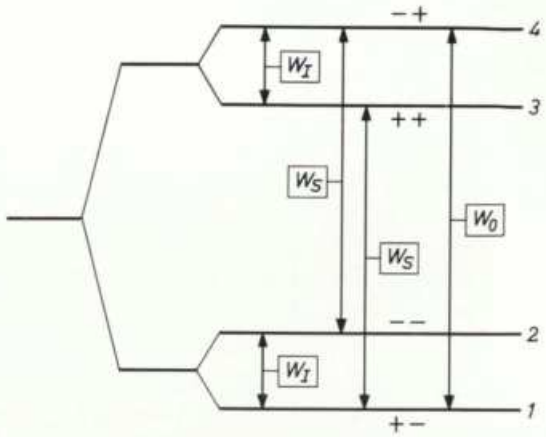


Fig. 4. Niveauschema van het systeem kern-elektron in het geval van snel fluctuerende scalaire koppeling. De koppeling heeft nu géén verschuiving van de niveaus ten gevolge en de p.r.-lijn is ongesplitst (bewegingsvernauwing). De overgang tussen de niveaus *1* en *4* is nu echter niet langer verboden en vormt een extra-relaxatie-overgang (waarschijnlijkheid W_0).

De toegestane „gecombineerde" overgangen die optreden in preparaten waarin A snel varieert, zijn dus een extra soort relaxatieovergangen. Hun overgangswaarschijnlijkheid W_0 bevat, evenals bij de eerder besproken relaxatieovergangen, een boltzmannfactor waarin het energieverschil van de desbetreffende niveaus voorkomt. In formule:

$$W_{0\,(j\to k)} = W \exp\left[\tfrac{1}{2}(E_j - E_k)/kT\right]. \qquad (20)$$

Hierin is W een constante en duiden de indices j en k de desbetreffende energieniveaus aan.

Het Overhauser-effect

We beschouwen nu een preparaat waarin de zojuist beschreven relaxatie-overgangen $+- \rightleftarrows -+$ kunnen optreden en waarin deze een aanmerkelijk grotere waarschijnlijkheid hebben dan die van de kernspinrelaxatie. Wat er in een dergelijk preparaat gebeurt, laten we kwalitatief zien aan de hand van *fig. 5*.

In deze figuur is schematisch de bezetting n_i van de vier mogelijke energieniveaus aangegeven. Is er geen uitwendig wisselveld (fig. 5*a*), dan wordt deze bezetting bepaald door de waarde die de boltzmannfactor voor ieder der vier energieën heeft (vgl. formule 7). Voor niveaus met kleine onderlinge

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

energieverschillen, zoals hier, komt dit erop neer dat de bezetting lineair met de energie afneemt; zie de streeplijn. Worden nu p.r.-overgangen geïnduceerd (fig. 5*b*), en wel in zo sterke mate dat verzadiging optreedt, dan verandert de niveaubezetting in de eerste plaats zodanig dan $n^+ \approx n^-$ wordt. Door de beschreven extrarelaxatie, en de grote snelheid daarvan, blijft echter de verhouding tussen de bezettingen van de niveaus *1* en *4* gelijk aan die welke de boltzmannverdeling eist. Men kan uit de figuur direct aflezen dat de kernspinpolarisatie $(n_1+n_3)-(n_2+n_4)$ thans groter is. Dit nu is het Overhauser-effect.

Met behulp van hierboven gegeven formules is de toeneming van de kernspinpolarisatie ook gemakkelijk te berekenen. In de eerste plaats geldt volgens (20):

$$\frac{n_4}{n_1} \approx 1 + 2\delta_S + 2\delta_I \approx 1 + 2\delta_S . \quad . \quad (21)$$

Anderzijds is echter:

$$\frac{n_4}{n_1} = \frac{N^- n^+}{N^+ n^-} .$$

Daar bij verzadiging van de paramagnetische resonantie $n^+ = n^-$ is, geldt dus in dit geval:

$$\frac{N^+}{N^-} \approx 1 - 2\delta_S ,$$

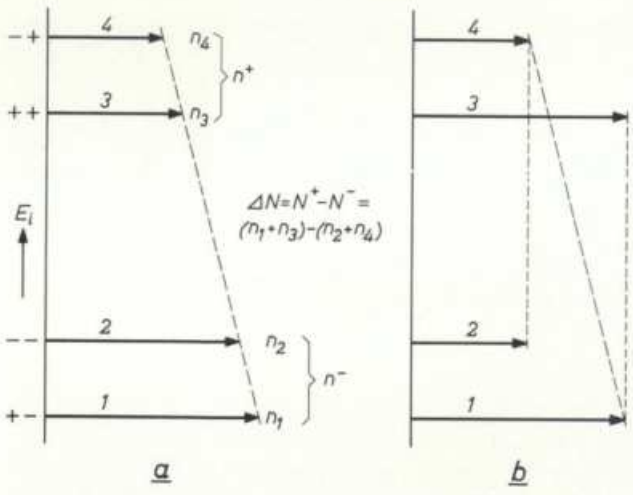


Fig. 5. Ter verklaring van het Overhauser-effect. *a*) De niveaubezetting bij thermisch evenwicht. Verticaal is uitgezet de energie E_i der niveaus (vgl. fig. 4), de lengte van de pijlen geeft de bezetting n_i ervan weer. (Als de energieverschillen tussen de niveaus klein zijn, neemt n_i met toenemende E_i lineair af; de mate van afneming is in de figuur sterk overdreven.) *b*) Door de p.r. te verzadigen, maakt men n^+ $(=n_3+n_4)$ gelijk aan n^- $(=n_1+n_2)$, maar door de aanwezigheid van de extra-relaxatie-overgang tussen de niveaus *1* en *4* blijft de verhouding tussen n_1 en n_4 voldoen aan de boltzmannverdeling. Hierdoor neemt de kernspinpolarisatie ΔN, die het kernspinresonantie-signaal bepaalt, sterk toe.

waaruit voor de kernspinpolarisatie volgt:

$$\Delta N \approx -N\delta_S . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

Zoals we eerder zagen, is $\Delta N_{th} \approx N\delta_I$ (verg. 16). De kernspinpolarisatie bij zwak wisselveld is dus, door de p.r. te verzadigen, toegenomen met een factor p die gegeven wordt door de formule:

$$p = -\delta_S/\delta_I . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

Indien de kernspinrelaxatie niet verwaarloosbaar is ten opzichte van de relaxatie door de overgangen $+- \rightleftarrows -+$, dan is de p-factor kleiner of kan het Overhauser-effect zelfs geheel verdwijnen. De verhouding n_4/n_1 kan dan niet de door (21) gegeven waarde bereiken. In vele gevallen wordt aan de genoemde eis voldaan. Vooral in vaste stoffen is bij zuiver scalaire koppeling tussen elektronen en kernen, W_I meestal zeer klein, en vindt de kernspinrelaxatie effectief in hoofdzaak plaats door een samenspel van de beide andere relaxatiemechanismen (die met de overgangswaarschijnlijkheden W_S en W_0; vgl. fig. 4). Er moet hierbij wel bedacht worden dat van de vaste stoffen in het algemeen alleen de metalen een Overhauser-effect zullen kunnen vertonen. In niet-metalen is de beweeglijkheid meestal te gering.

We moeten nog opmerken dat het Overhauser-effect niet altijd leidt tot een verschil ΔN dat hetzelfde teken heeft als ΔN_{th}. Wanneer γ_I negatief is, wordt de bezetting van het bovenniveau het grootst en treedt er in plaats van een versterkte absorptie een kernspinemissie op. Het geheel is dan te beschouwen als een maser die straling van de frequentie ν_I versterkt. Is bovendien een sterke terugkoppeling aanwezig met de spoel die het voor k.r. vereiste wisselveld opwekt, dan is het in principe mogelijk dat het geheel gaat genereren. Men zou dan een kernspingenerator hebben. Het systeem zou dan geen energietoevoer van buitenaf meer nodig hebben; de zender waarmee het wisselveld werd opgewekt, zou kunnen worden uitgeschakeld. Experimenteel is dit laatste nog niet gelukt; wèl is het gelukt bij een preparaat dat dynamisch gepolariseerd werd via de wisselwerking die we in het volgende hoofdstuk zullen bespreken.

Enige experimenten betreffende het Overhauser-effect

Zoals reeds in de inleiding werd vermeld, is het effect voor het eerst gevonden in lithium door Carver en Slichter [5]). Bij het isotoop ^{7}Li waarmee zij werkten, kan de polarisatiefactor p theoretisch de waarde 1690 hebben. Wegens het beperkte vermogen van hun zender (50 W) kon geen verzadiging van de p.r. bereikt worden, maar desondanks was

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

het effect zeer duidelijk waarneembaar. De voor het effect noodzakelijke tijdafhankelijkheid van de scalaire koppeling is bij het metaal lithium dus te danken aan de grote beweeglijkheid van de elektronen. De ^{7}Li-kernen kan men hier beschouwen als vaste punten in een „elektronenvloeistof".

Het Overhauser-effect in een echte vloeistof werd, eveneens door Carver en Slichter [7]), gevonden bij een oplossing van natrium in vloeibaar NH_3. De opgeloste Na-atomen zijn paramagnetisch; het elektron heeft in dit geval een scalaire koppeling met de protonen van het oplosmiddel.

In dit laboratorium is het effect gevonden bij een vaste stof, te weten het vrije radicaal difenyl-pikrylhydrazyl [8]). Het voldoende fluctueren van de scalaire koppeling moet hier vermoedelijk worden toegeschreven aan het feit dat bij deze stof de elektronen gemakkelijk hun spinrichting onderling kunnen uitwisselen. Een bepaalde toestand blijft daardoor nooit lang bestaan, zodat ook hier, al is de beweeglijkheid van de elektronen zelf dan niet groot, de koppeling snel fluctueert. Dit blijkt ook uit de p.r.-lijn, die duidelijk smaller is dan men zou verwachten wanneer geen bewegingsvernauwing wordt aangenomen. Een nauwkeurige theorie hierover ontbreekt nog.

Combrisson [9]) en medewerkers namen het Overhauser-effect waar in silicium, verontreinigd met fosfor. De P-atomen gedragen zich hier als donors. Bij een P-gehalte van 3×10^{16}/cm^3 of minder staan deze donors reeds elektronen af als $T > 10$ °K is. Deze elektronen hebben een scalaire wisselwerking met de kernen van het isotoop ^{29}Si, dat voor 5% in natuurlijk Si voorkomt (de rest is voornamelijk ^{28}Si). De ^{29}Si-kernen hebben een spinquantumgetal $I = \frac{1}{2}$ terwijl de ^{28}Si-kernen geen moment bezitten. Voor temperaturen boven 10 °K wordt dus aan de voorwaarde voor het Overhauser-effect voldaan en wordt een aanzienlijk versterkte ^{29}Si-kernspinresonantie gevonden. Daar voor ^{29}Si de gyromagnetische verhouding γ_I negatief is, leidt het Overhauser-effect hier niet alleen tot vergroting maar ook tot een tekenomslag van ΔN ten opzichte van ΔN_{th}; de kernspinabsorptie gaat dus over in emissie, zoals boven beschreven.

Bij temperaturen beneden 10 °K blijven de elektronen gelokaliseerd in stationaire banen rondom de P-kernen. De magnetische wisselwerking hangt dan niet van de tijd af en het Overhauser-effect kan niet optreden. In dit temperatuurgebied doet zich een ander ongewoon effect voor, dat in het volgende nog zal worden behandeld.

Bij een 30× zo groot P-gehalte (ca. 10^{18} atomen/cm^3) blijft ook beneden 10 °K de beweeglijkheid bestaan, doordat naburige P-centra dan elektronen met elkaar kunnen uitwisselen. In dit geval kan dan ook bij de temperatuur van vloeibaar helium ($T \leq 4{,}2$ °K) het Overhauser-effect nog worden waargenomen (*fig. 6*).

Dynamische kernspinpolarisatie door dipoolkoppeling

Hierboven bespraken we de wisselwerking tussen twee deeltjes die ieder een magnetisch moment hebben en die quantummechanisch gesproken een zekere kans hebben zich op dezelfde plaats te bevinden. Doen ze dat niet, dan is daarmee de wisselwerking niet opgeheven, maar de koppelingsenergie

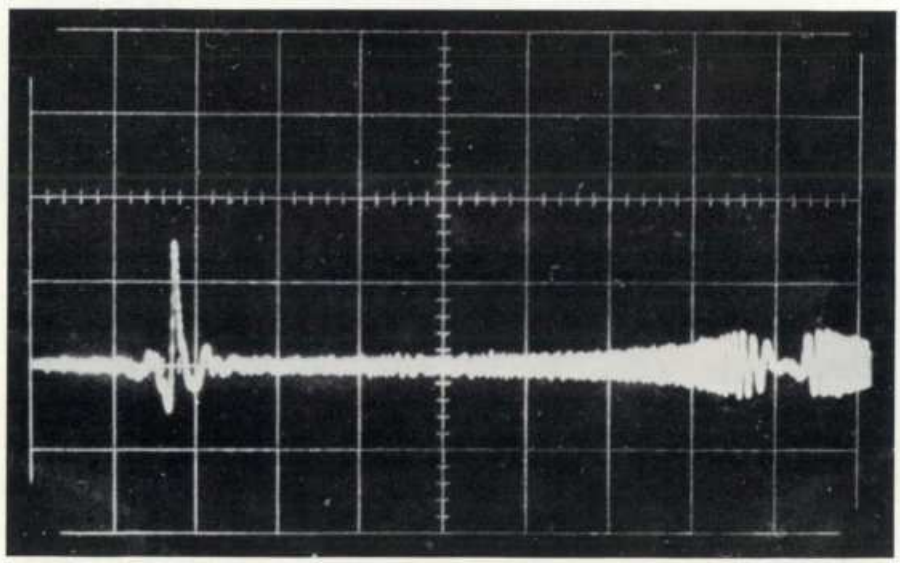


Fig. 6. Overhauser-effect van met fosfor verontreinigd silicium (omhooggerichte piek links). Er treedt hier kernspinemissie op, veroorzaakt door het isotoop ^{29}Si, dat in natuurlijk silicium voor 5% voorkomt. Het fosforgehalte was 10^{18} atomen/cm^3, de temperatuur 4,2 °K. Zonder dynamische kernspinpolarisatie zou de k.r.-piek (een naar beneden gerichte absorptiepiek) in dit geval niet boven de ruis uitkomen. Bij het experiment werden B en de frequentie $\nu_{p.r.}$ van het wisselveld dat de p.r. opwekt, constant gehouden; de frequentie $\nu_{k.r.}$ van het wisselveld dat de k.r. opwekt, werd gevarieerd. Rechts ziet men een zwevingsverschijnsel; $\nu_{k.r.}$ passeert daar de frequentie van een ijkoscillator. (De piekjes naast de k.r.-piek moeten worden toegeschreven aan een instrumenteel effect.)

[7]) T. R. Carver en C. P. Slichter, Phys. Rev. **102**, 975, 1956.
[8]) H. G. Beljers, L. van der Kint en J. S. van Wieringen, Phys. Rev. **95**, 1683, 1954.
[9]) J. Combrisson en I. Solomon, J. Phys. Radium **20**, 683, 1959.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

voldoet niet langer aan de eenvoudige formule $a = A$ **I.S**; ieder der deeltjes bevindt zich nu in een door het andere deeltje veroorzaakt magneetveld, dat identiek is met een dipoolveld. In de praktijk is de kans dat de deeltjes zich op dezelfde plaats bevinden, zelden exact nul of exact één, en vindt men een mengsel van beide wisselwerkingen. Normaliter overheerst een van beide echter sterk.

De mogelijkheid om ook via de dipoolkoppeling tussen atoomkernen en „paramagnetische" elektronen, een dynamische kernspinpolarisatie tot stand te brengen, is weer te danken aan het optreden van additionele relaxatie-overgangen [10]); zie *fig. 7*. Behalve de overgang $+- \rightleftarrows -+$, die ook bij scalaire koppeling reeds optrad, is nu ook de overgang $++ \rightleftarrows --$ „toegestaan". De waarschijnlijkheid ervan noemen we W_2; de component in de **B**-richting van de som van kern- en elektronenspin verandert bij deze overgang met twee eenheden $h/2\pi$. Verder neemt de waarschijnlijkheid van de pure relaxatie-overgangen toe en wel voor de kernspin met een bedrag W_1^{SI} en voor de elektronenspin met een bedrag W_1^{IS}. Gewoonlijk is $W_1^{SI} \gg W_1$ maar $W_1^{IS} \ll W_S$, d.w.z. de kernspinrelaxatie wordt vele malen zo groot doch de elektronenrelaxatie verandert slechts met een kleine fractie. Bij snelle beweging van de deeltjes treedt ook hier bewegingsvernauwing op, maar de extra-overgangen worden hierdoor niet verhinderd. Integendeel, de beweeglijkheid vergroot de overgangswaarschijnlijkheden en maakt daardoor de dynamische kernspinpolarisatie eerst goed mogelijk.

Het gevolg van dit alles is dat bij verzadiging van de p.r. een kernspinpolarisatie optreedt ter grootte:

$$\Delta N = \tfrac{1}{2} N \delta_S . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

De polarisatiefactor wordt dan dus:

$$p = \tfrac{1}{2}\delta_S/\delta_I . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

Zoals men ziet (verg. 22), is de kernspinpolarisatie hier half zo groot als bij scalaire koppeling, en tegengesteld van teken.

De afleiding van (24) is, doordat hier zoveel overgangen kunnen optreden, aanmerkelijk ingewikkelder dan die van de overeenkomstige formule (22) bij scalaire koppeling. De hoofdlijnen kunnen echter zeer goed worden aangegeven. Men gebruikt bij deze afleiding het zg. „principle of detailed balancing", d.i. de regel die zegt dat in een stationaire toestand ieder der energieniveaus per tijdseenheid door evenveel deeltjes bereikt als verlaten wordt. Passen we dit toe op de vier niveaus van ons geval,

[10]) Op deze mogelijkheid is het eerst gewezen door A. Abragam, Phys. Rev. **98**, 1729, 1955.

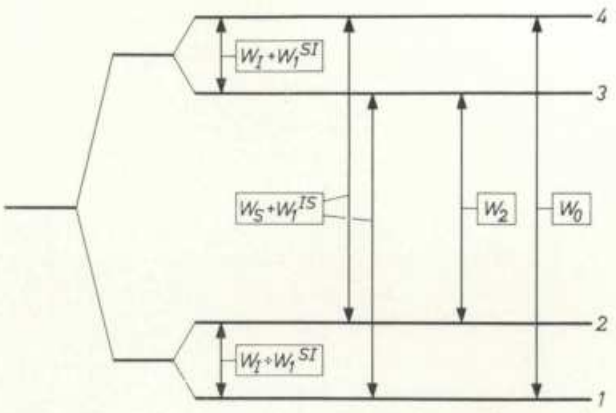


Fig. 7. Niveauschema van de combinatie kern-elektron in het geval van dipoolkoppeling met bewegingsvernauwing. In tegenstelling met het geval van fig. 4 is hier ook de overgang tussen $++$ en $--$ mogelijk (waarschijnlijkheid W_2). W_1 en W_S zijn beide vergroot, en wel resp. met de bedragen W_1^{SI} en W_1^{IS}.

waarbij we W_1 verwaarlozen ten opzichte van W_1^{SI} en weer rekenen met gelijke aantallen kernen en elektronen ($N = n$), dan kan men uit de vier verkregen vergelijkingen afleiden:

$$(W_0 + 2W_1^{SI} + W_2)(\Delta N - \Delta N_{th}) = \\ = (W_0 - W_2)(\Delta n - \Delta n_{th}) . \quad . \quad . \quad (26)$$

Anderzijds leert de quantummechanische storingsrekening dat, in het geval van grote beweeglijkheid der deeltjes, voor de overgangswaarschijnlijkheden geldt:

$$\left.\begin{aligned} &W_1^{SI} = W_1^{IS}, \text{ noem dit } W_1, \\ \text{en} \quad &W_0 : W_1 : W_2 = 2 : 3 : 12 . \end{aligned}\right\} . \quad . \quad . \quad (27)$$

Substitueert men dit in (26) en neemt men in aanmerking dat bij verzadiging van de p.r. de elektronenpolarisatie $\Delta n = 0$ is, dan vindt men:

$$\Delta N = \Delta N_{th} + \tfrac{1}{2}\Delta n_{th} . \quad . \quad (28)$$

Het rechterlid hiervan is, wegens $N = n$, in goede benadering gelijk aan dat van (24).

Enige experimenten betreffende het dipooleffect

Het experimentele bewijs voor het bestaan van een sterke dynamische kernspinpolarisatie, tegengesteld aan die welke men vindt bij het Overhauser-effect, werd in 1957 vrijwel gelijktijdig geleverd door een groep Europese en een groep Amerikaanse onderzoekers. Eerstgenoemde groep [11]) vond het effect bij een oplossing van kalium-peroxylaminedisulfonaat $K_2NO(SO_3)_2$ in water, de andere groep bij een oplossing van naftaleen en natrium in 1.2-dimethoxyethaan [12]). Beide stoffen vormen in opgeloste toestand paramagnetische ionen waarvan de

[11]) A. Abragam, J. Combrisson en I. Solomon, C. R. Acad. Sci. **245**, 157, 1957.

[12]) L. H. Bennett en H. C. Torrey, Phys. Rev. **108**, 499, 1957.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

elektronen een dipoolkoppeling hebben met de protonen van het oplosmiddel. Bij de naftaleen-oplossing werd een p-waarde van —65 gevonden; de theoretisch mogelijke waarde van —330 werd niet bereikt, doordat het vermogen van de zender daarvoor te klein was.

Bij voortgezet onderzoek aan de peroxylamine-disulfonaatoplossing slaagde men erin de kernspinemissie zo sterk te maken dat de verliezen in de LC-kring van de zender werden gecompenseerd. Hiermee had men de eerder genoemde kernspingenerator verkregen [13]). Dit resultaat werd niet bereikt doordat een hoge p-waarde verkregen werd — deze was slechts 50, bij een theoretisch maximum van 110 —, maar doordat men de concentratie van de oplossing zeer laag gekozen had. Hierdoor was de breedte van de k.r.-lijn zeer gering en de intensiteit van de kernspinemissie (per golflengte-interval), die daarmee omgekeerd evenredig is, dus zeer groot (*fig. 8*).

Omtrent de laatstgenoemde proeven valt nog op te merken dat er in een sterk uitwendig magneetveld, behalve de besproken dipoolkoppeling van het „paramagnetische" elektron met de protonen van het oplosmiddel, tevens een sterke scalaire koppeling is met de kern van het stikstofatoom van het ion zelf. Deze heeft een spinquantumgetal $I = 1$, en kan derhalve in een uitwendig magneetveld drie oriëntaties hebben. De p.r.-lijn wordt dus ook in drie componenten gesplitst. Uiteraard kan de zender slechts op één van de drie frequenties worden afgestemd, zodat met een voldoend krachtige zender hoogstens kan worden bereikt: $\Delta n = \frac{2}{3}\Delta n_{\mathrm{th}}$ in plaats van $\Delta n = 0$. De theoretisch bereikbare p-waarde, die zonder de lijnsplitsing —330 zou kunnen zijn, wordt hierdoor gereduceerd tot de vermelde waarde —110.

Is het uitwendige magneetveld zwak, dan is de scalaire koppeling met de stikstofkern juist voordelig [14]). De koppeling van het elektron met de stikstofkern kan dan veel sterker worden dan die met het uitwendige magneetveld. De resonantiefrequentie ν_S van de p.r. wordt dan veel hoger dan die welke men zonder de koppeling met hetzelfde (zwakke) veld zou vinden. Evenzo wordt dus de verhouding $p = \delta_S/\delta_1$ groter. In het aardmagnetisch veld van ongeveer 40 A/m (0,5 Oe) heeft men een p-waarde bereikt van —800, en weer een kernspingenerator verkregen, bij een p.r.-frequentie ν_S van 55 MHz en een k.r.-frequentie van 2 MHz [15]).

Men zou dit kunnen gebruiken voor het nauwkeurig meten van zwakke magneetvelden. De precisie wordt vrijwel bepaald door de mate van nauwkeurigheid waarmee ν_1 kan worden gemeten. Een dergelijke magnetometer zou b.v. aan geologen goede diensten kunnen bewijzen voor het opsporen van geringe storingen in het aardveld.

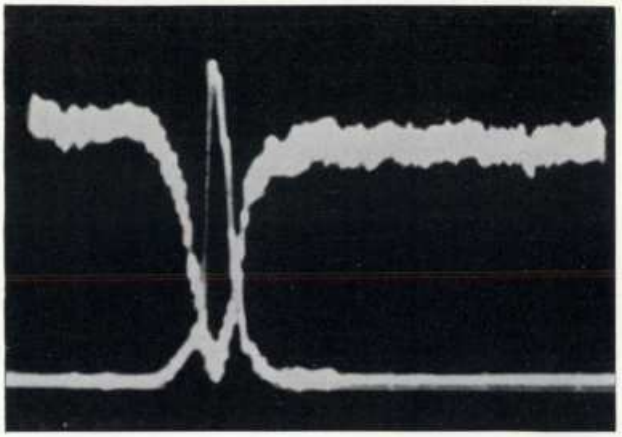


Fig. 8. Kernspinresonantie van kalium-peroxylamine-disulfonaat $K_2NO(SO_3)_2$ in water. De naar beneden gerichte piek is de absorptiepiek die men verkreeg bij pure k.r. Bij inductie van p.r. trad via de dipoolkoppeling (met bewegingsvernauwing) dynamische kernspinpolarisatie op, waardoor de piek van richting omkeerde en ruim 50 × zo groot werd. Laatstgenoemde piek is opgenomen met een minder grote versterking. De lijnbreedte is slechts $0{,}5 \times 10^{-4}$ Wb/m² (0,5 gauss). (Ontleend aan Allais [13]).)

Ter vermijding van misverstand moeten we nog opmerken dat het extreem hoog zijn van de p-waarde niet wil zeggen dat de kernspinpolarisatie zelf heel groot zou zijn en men dienovereenkomstig sterke signalen zou verkrijgen. Door de zwakheid van het uitwendige veld is het tegendeel waar.

Het vastestof-effect

In een vaste stof is het niet mogelijk via de dipoolkoppelingen een dynamische kernspinpolarisatie tot stand te brengen door inductie van de paramagnetische resonantie. Weliswaar zijn de overgangen $+- \rightleftarrows -+$ en $++ \rightleftarrows --$ ook hier mogelijk als er dipoolkoppeling is, maar W_0, W_1 en W_2 zijn door de geringe beweeglijkheid veel kleiner dan in een vloeistof, en wel des te kleiner naarmate de corresponderende energiesprong groter is. Hierdoor gelden in een vaste stof de vergelijkingen (26) en (27) niet meer en is W_1^{S1} groot ten opzichte van W_1 en W_2. Het aanslaan van de p.r. leidt nu niet meer tot wijziging van de kernspinpolarisatie, doordat de overgangen met waarschijnlijkheid W_1^{S1}, die het thermische evenwicht voor het kernsysteem herstellen, een overheersende invloed hebben.

Op een geheel andere wijze blijkt echter toch, bij dipoolwisselwerking, dynamische polarisatie van de kernspins in een vaste stof mogelijk te zijn. Aan de

[13]) E. Allais, C.R. Acad. Sci. **246**, 2123, 1958.
[14]) J. Freycenon en I. Solomon, Onde électr. **40**, 590, 1960.
[15]) J. Freycenon, Onde électr. **40**, 596, 1960.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

hand van het experiment waarbij dit zg. vastestof-effect ontdekt is, zetten we uiteen welke verschijnselen zich voordoen. Daarna zullen we er een korte verklaring van geven en enkele recente onderzoekingen en toepassingen beschrijven.

De ontdekking en de aard van het vastestof-effect

In 1958 onderzochten Erb, Motchane en Uebersfeld [16]) de dubbele resonantie van steenkoolpoeder waaraan een waterstofhoudende vloeistof (b.v. water of benzeen) was geadsorbeerd. Steenkool bevat namelijk paramagnetische centra die, naar men verwachtte, een scalaire of een dipoolwisselwerking met de protonen zouden hebben. De p.r.-lijn werd aangeslagen door, zoals gebruikelijk, bij een vaste microgolffrequentie het magneetveld in te stellen op de waarde B_S waarbij p.r.-overgangen kunnen plaatsvinden. Zoals verwacht mocht worden, bleef de dynamische polarisatie hierbij uit. Evenals in andere vaste stoffen fluctueerde de magnetische koppeling blijkbaar niet snel genoeg om tot een Overhauser- of een dipooleffect te kunnen leiden.

Werd nu echter het magneetveld iets veranderd, en dus enigszins „verkeerd" ingesteld, dan verscheen een aanzienlijk versterkt k.r.-signaal. Voor $B < B_S$ was het versterkte signaal negatief en voor $B > B_S$ positief. Bij verdere verschuiving van B verdween het effect. Men kan dit effect als volgt verklaren [17]).

Zoals gezegd, zijn bij dipoolkoppeling ook in een vaste stof de overgangen $+- \rightleftarrows -+$ en $++ \rightleftarrows --$, die voor kernspinpolarisatie als extra-relaxatie-overgangen vereist zijn, niet verboden, maar de waarschijnlijkheid dat ze optreden door wisselwerking met het rooster, is klein. Evenals de normale p.r.- en k.r.-overgangen kan men ze echter kunstmatig teweegbrengen door het preparaat bloot te stellen aan een wisselveld waarvan de frequentie correspondeert met het uitwendige magneetveld en de desbetreffende energiesprong. De waarschijnlijkheid voor deze gestimuleerde overgangen is weliswaar kleiner dan die van de p.r.- en k.r.-overgangen, maar anderzijds toch groter dan die van de kernspinrelaxatie; laatstgenoemde overgangswaarschijnlijkheid is in vaste stoffen nl. vrij klein, aanmerkelijk kleiner dan in vloeistoffen. Het gevolg hiervan is dat de geïnduceerde overgangen een aanmerkelijke verschuiving van de niveaubezetting teweeg kunnen brengen. Deze verschuiving is verschillend naar gelang welke van de twee overgangen geïnduceerd wordt. We zullen beide gevallen kort beschouwen.

De overgang $+- \rightleftarrows -+$, die voor $\gamma_I > 0$ overeenkomt met de overgang *1-4* van fig. 7, kan reeds met een matig sterk wisselveld worden verzadigd. Hierdoor wordt $N^+n^- = N^-n^+$. Daar de vereiste frequentie uiteraard verschilt van die waarbij de p.r.-overgangen plaatsvinden, wordt de p.r. niet aangeslagen. Indien nu W_S niet al te klein is, blijft voor de elektronen de conditie van thermisch evenwicht gelden:

$$\frac{n^+}{n^-} = 1 + 2\delta_S .$$

Aangezien N^+n^- gelijk werd gemaakt aan N^-n^+, volgt hieruit:

$$\frac{N^+}{N^-} = 1 + 2\delta_S ,$$

waaruit blijkt dat de kernspinpolarisatie is toegenomen tot

$$\Delta N = N^+ - N^- = N\delta_S . \quad . \quad . \quad (29a)$$

De kernspinpolarisatie is dus een factor $p = \delta_S/\delta_I$ groter geworden en er treedt kernspinemissie op ($\delta_S < 0$ en $\delta_I > 0$).

De overgang $++ \rightleftarrows --$, komt, eveneens voor $\gamma_I > 0$, overeen met de overgang *2-3* van fig. 7. Kiest men de frequentie en de intensiteit van het wisselveld zo dat laatstgenoemde overgang verzadigd wordt, dan wordt $N^+n^+ = N^-n^-$, waaruit volgt:

$$\Delta N = -N\delta_S . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29b)$$

De kernspinpolarisatie is dus nu vergroot met de factor $p = -\delta_S/\delta_I$, d.w.z. ze is even groot als in het vorige geval, maar tegengesteld van teken.

Het verband tussen het bovenstaande en het door Erb c.s. gevonden effect is gemakkelijk te zien: door het magneetveld wat zwakker te maken, werd de (constante) zenderfrequentie in overeenstemming gebracht met de frequentie die vereist is om de overgang $+- \rightleftarrows -+$ te induceren; door B met een zelfde bedrag te vergroten, werd inductie van de overgang $++ \rightleftarrows --$ mogelijk gemaakt.

Het bedrag ΔB waarmee B vergroot of verkleind moet worden, hangt uiteraard af van het verschil in grootte van de energiesprongen *1-4* en *2-3* enerzijds en *1-3* (of *2-4*) anderzijds. Dit verschil is juist ΔE_I (vgl. fig. 2) ofwel $h\nu_I$, zodat:

$$\Delta B = \pm 2\pi\nu_I/\gamma_S . \quad . \quad . \quad (30)$$

Voor b.v. $\nu_S = 10^4$ MHz en $\nu_I = 15$ MHz (protonen) wordt ΔB dus ongeveer 5×10^{-4} Wb/m^2 (5 gauss).

[16]) E. Erb, J.-L. Motchane en J. Uebersfeld, C.R. Acad. Sci. **246**, 2121, 1958.

[17]) A. Abragam en W. G. Proctor, C.R. Acad. Sci. **246**, 2253, 1958.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Daar ΔB vrij klein is, en daar bovendien door de dipoolwisselwerking de p.r.-lijn een extraverbreding ondergaat, kan men de beide polarisatie-effecten niet altijd zuiver en gescheiden induceren. Het kan nl. zeer goed voorkomen dat $B + \Delta B$ en $B - \Delta B$ binnen het gebied van B-waarden vallen dat correspondeert met de breedte van de p.r.-lijn. In zo'n geval zullen de beide polarisatie-effecten gelijktijdig optreden, en elkaar daarbij dus tegenwerken, zodat men een te kleine p-waarde vindt. Men kan dit euvel soms verhelpen door B zeer hoog te kiezen. In die gevallen waar de lijnbreedte niet met B toeneemt, wordt dan ν_1 voldoende groot om $B + \Delta B$ en $B - \Delta B$ buiten de p.r.-lijn te doen vallen.

Kernspindiffusie

Voor de dynamische polarisatie van kernspins in het algemeen en voor het vastestof-effect in het bijzonder, is het allerminst noodzakelijk dat *iedere* kern een magnetische wisselwerking met een elektron heeft. Het vastestof-effect vindt men reeds wanneer er één paramagnetisch centrum is op 10^5 à 10^4 kernen. Dit betekent dat de meeste kernen niets of heel weinig van een elektronspin merken. Dat niettemin het gehele systeem van kernen gepolariseerd kan worden, is te danken aan de zg. kernspindiffusie. Terwijl in de vaste stof diffusie van de atomen zelf nauwelijks plaatsvindt, kunnen de kernen hun spinrichting gemakkelijk met die van hun naaste buren uitwisselen. Bij het vastestof-effect worden kernen die zich in de nabijheid van de paramagnetische centra bevinden, dynamisch gepolariseerd; vervolgens wordt deze polarisatie naar de overige kernen doorgegeven. Voor het goed functioneren van dit diffusieproces moet de karakteristieke tijd τ_1 $(= 1/2W_1)$ van de kernspin-roosterrelaxatie lang zijn, aangezien anders de extrapolarisatie „onderweg" zou kunnen verdwijnen onder opneming of afgifte van de corresponderende energie uit of aan het rooster van de stof. Om τ_1 lang genoeg te maken, moet men de stof tot een lage temperatuur afkoelen.

De reden dat we hier aandacht schenken aan de kernspindiffusie, is dat zonder dit effect het waarnemen van het vastestof-effect doorgaans onmogelijk zou zijn. Indien men werkt met preparaten met een zo hoge concentratie van paramagnetische centra dat ook zonder kernspindiffusie een sterke dynamische polarisatie mogelijk zou zijn, wordt het optreden van het vastestof-effect verhinderd door b.v. een te grote breedte van de p.r.-lijn, een te snelle kernspinrelaxatie, enz. Soms ook is zo'n preparaat in 't geheel niet meer paramagnetisch. Bij de nu volgende beschrijving van enige experimenten zal dan ook de nadruk bijna nog sterker vallen op de kernspindiffusie dan op het vastestof-effect als zodanig.

Enige experimenten

Het vastestof-effect kan bij vele preparaten worden waargenomen, b.v. bij polymeren waarin paramagnetische centra zijn ontstaan door bestraling met gammastralen of met snelle elektronen, en verder bij vaste stoffen met kleurcentra of met verontreinigingen van paramagnetische ionen [18][19]). Zo is in dit laboratorium het vastestof-effect bestudeerd aan polytetrafluoretheen dat voorzien was van paramagnetische centra door bestraling met snelle elektronen [20]). Op de gebruikelijke wijze werd hierbij, voor de studie der absorptie, niet de frequentie gevarieerd maar, bij constante frequentie, het uitwendige magneetveld. De metingen werden verricht bij een temperatuur van 4,2 °K. *Fig. 9* toont de versterkingsfactor p als functie van B voor twee verschillende concentraties van centra. Het betreft hier de polarisatie van de ^{19}F-kernen.

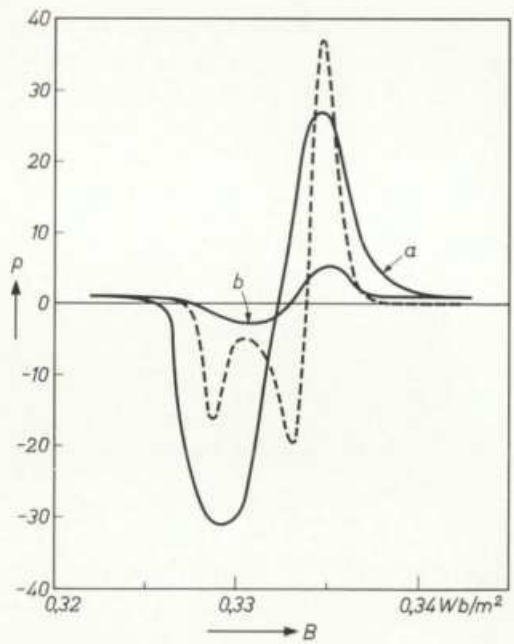


Fig. 9. Dynamische kernspinpolarisatie van ^{19}F in polytetrafluoretheen dat met snelle elektronen bestraald was [20]). De getrokken lijnen geven het verloop van de factor p waarmee de kernspinpolarisatie is toegenomen als functie van B voor twee concentraties der centra (kromme a: $1{,}9 \times 10^{-4}$, kromme b: $5{,}8 \times 10^{-5}$). De streeplijn geeft de afgeleide van de p.r.-lijn. Zoals men ziet, is er niet één piek bij de B-waarde die met ν_S correspondeert (ca. 0,333 Wb/m²), maar een piek naar beneden bij een kleinere en een piek naar boven bij een grotere B-waarde (vastestof-effect). Opgenomen bij 4,2 °K.

[18]) J. A. Cowen, W. R. Schafer en R. D. Spence, Phys. Rev. Letters **3**, 13, 1959.
[19]) M. Abraham, M. A. H. McCausland en F. N. H. Robinson, Phys. Rev. Letters **2**, 449, 1959.
[20]) G. E. G. Hardeman, Philips Res. Repts. **15**, 587, 1960.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

De gestreepte kromme toont de afgeleide van de absorptiecurve van de paramagnetische resonantie. Uit de breedte van deze kromme blijkt dat de overgangen $+-\rightleftarrows-+$ en $++\rightleftarrows--$ niet afzonderlijk konden worden geïnduceerd. Bij de laagste concentratie worden slechts kleine p-waarden gevonden. De kernspindiffusie is dan niet in staat om de polarisatie over de gehele stof uit te breiden.

Wanneer de voor kernspindiffusie vereiste magnetische wisselwerking tussen de kernen zeer zwak wordt, doordat de kernen een relatief klein moment bezitten en ver van elkaar verwijderd zijn, kan het zeer lang duren voordat de spinpolarisatie zich over het gehele preparaat heeft uitgebreid. Dit is het geval bij SiC, dat grotendeels bestaat uit atomen zonder kernmoment. Alleen de isotopen ^{29}Si en ^{13}C die in het natuurlijke isotopenmengsel slechts voor resp. 5% en 1% voorkomen, hebben een moment. Bevat het SiC een kleine hoeveelheid van een paramagnetische verontreiniging, dan treedt paramagnetische resonantie op [21]) en dan kunnen de

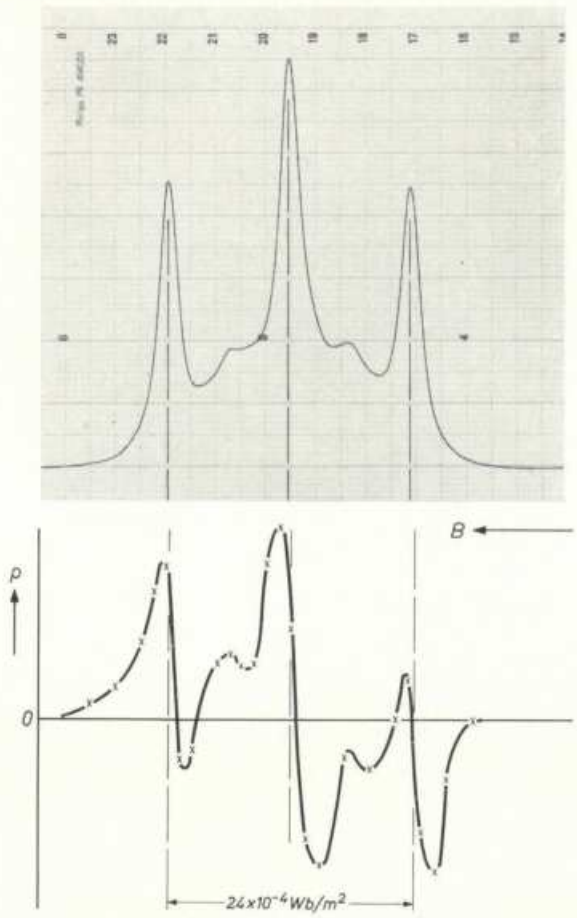


Fig. 10. Het vastestof-effect in met stikstof verontreinigd SiC. Daar het spinquantumgetal van de N-kern gelijk één is, wordt de p.r.-lijn (bovenste curve) in drieën gesplitst. Naast ieder der componenten van de p.r.-lijn vindt men in het verloop van p (onderste curve) de twee tegengesteld gerichte pieken die karakteristiek zijn voor het vastestof-effect. Het betreft hier de kernspinresonantie van ^{29}Si. Langs de abscis is weer B uitgezet. De opname is gemaakt bij 4,2 °K met vaste $\nu_{p.r.}$.

genoemde kernen dynamisch worden gepolariseerd (*fig. 10*). Bij $T=4{,}2$ °K, $B\approx 0{,}3$ Wb/m² bleek de polarisatietijd — dat is de karakteristieke tijd van de exponentiële functie volgens welke de polarisatie zich naar haar eindwaarde beweegt — bij een bepaald preparaat 80 minuten te zijn voor de ^{29}Si- en ruim 2 uur voor de ^{13}C-kernen (*fig. 11*). De kernspinrelaxatietijd τ_1 was dus blijkbaar nog veel langer.

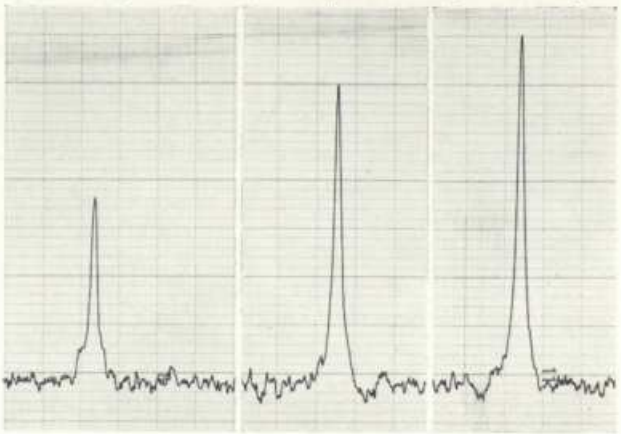


Fig. 11. Kernspinresonantie van ^{13}C in een SiC-preparaat van slechts 80 mg. De kernspinpolarisatie breidt zich door „kernspindiffusie" geleidelijk uit over het gehele preparaat. De curven geven het k.r.-signaal resp. één, twee en drie uur na het ogenblik waarop het wisselveld dat de p.r. induceert, was ingeschakeld. Bij deze opname werd bij vaste B de frequentie gevarieerd; één schaaldeel correspondeert met 2 kHz. De temperatuur was 4,2 °K.

Enige opmerkingen omtrent het instrumentarium voor dubbele resonantie

Afgezien van het feit dat bij experimenten van het in dit artikel beschreven type twee wisselvelden nodig zijn, is de vereiste apparatuur in hoofdlijnen gelijk aan die voor gewone k.r.- of p.r.-experimenten. Een beschrijving daarvan vindt men in de in [1]) en [2]) aangehaalde artikelen. Zoals men uit de hierboven gegeven theorie en experimenten kan afleiden, is het ook hier in de meeste gevallen voordelig om sterke magneetvelden toe te passen, b.v. $>0{,}3$ Wb/m². De energieabsorptie van de p.r. en de k.r. neemt immers, volgens (5) resp. (17), toe met toenemende ΔE_S resp. ΔE_I, d.w.z. met toenemende B. Indien het doel is een zo groot mogelijke kernspinpolarisatie te verkrijgen, is een sterk magneetveld zelfs onontbeerlijk.

Het belangrijkste instrumentele probleem is de combinatie van de twee wisselvelden. De k.r.-frequentie is relatief laag, zodat men het desbetreffende wisselveld kan opwekken met een spoel die deel uitmaakt van een normale LC-keten. Bij vrij

[21]) Deze is gevonden in dit laboratorium door J. S. van Wieringen: Int. Colloqu. Halbleiter u. Phosphore, Garmisch-Partenkirchen 1956, uitg. Vieweg, Braunschweig 1958, blz. 367-370. Voor verdere onderzoekingen over SiC, zie H. H. Woodbury en G. W. Ludwig, Phys. Rev. **124**, 1883, 1961.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

zwakke magneetvelden is ook de p.r.-frequentie ν_S laag genoeg om een spoel te kunnen gebruiken; men werkt dan met gekruiste of onderling afgeschermde spoelen. Is het magneetveld vrij sterk, dan wordt ν_S van de orde van grootte van 10^4 MHz en kan men het wisselveld dat de p.r. induceert, het beste opwekken met een trilholte. Men werkt dan dus met een combinatie spoel-trilholte, die eveneens zo ingericht moet zijn dat de beide componenten elkaar zo weinig mogelijk beïnvloeden.

Motchane, Erb en Uebersfeld [22]) gebruikten bij hun boven beschreven experimenten een cilindrische trilholte waarin een trilling met de modus TE 011 werd opgewekt. De spoel werd in deze trilholte gemonteerd, en wel zodanig dat was voldaan aan de randvoorwaarden voor een staande golf in de trilholte [23]). Hiertoe moest de spoel vrijwel rechthoekig worden gewikkeld (*fig. 12*). Bij deze trilholte werd een kwaliteitsfactor $Q = 4000$ bereikt.

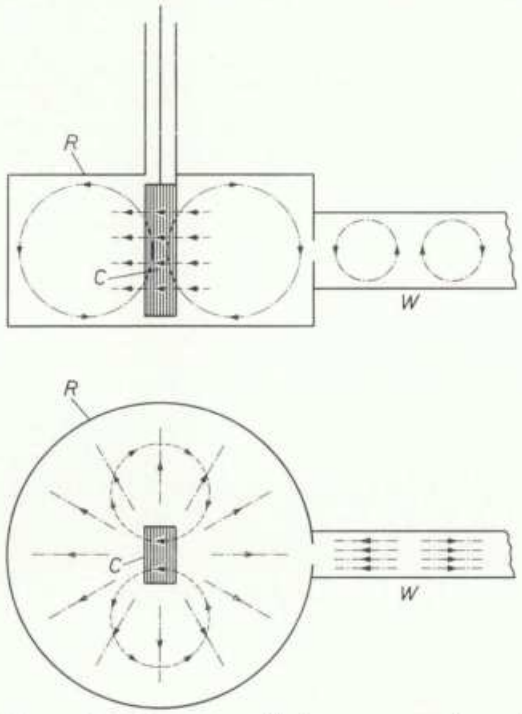


Fig. 12. De combinatie van een trilholte met een spoel voor het opwekken van de wisselvelden voor p.r. resp. k.r., zoals gebruikt door Motchane, Erb en Uebersfeld [22]). In de cilindrische trilholte R wordt een trilling met modus TE 011 opgewekt; de punt-streeplijnen stellen de magnetische krachtlijnen voor. De toevoer van energie geschiedt via de golfpijp W. De spoel C (magnetische krachtlijnen gestreept) wordt gevoed via een coaxiale kabel. Het preparaat wordt in het centrum geplaatst. De krachtlijnen van beide velden zijn eenvoudigheidshalve getekend als cirkels.

[22]) J.-L. Motchane, E. Erb en J. Uebersfeld, C.R. Acad. Sci. **246**, 1833, 1958.

[23]) Dit houdt in dat de magnetische inductielijnen van de staande golf steeds evenwijdig moeten zijn met geleidende oppervlakken, terwijl de elektrische krachtlijnen daar loodrecht op moeten staan. Ook mag er geen magnetische flux van het trilholteveld door de spoel gaan. Het spoelveld en het veld van de staande golf komen daarbij loodrecht op elkaar te staan.

De preparaten konden een grootte hebben van 0,1 cm^3. Ze werden in het midden van spoel en trilholte geplaatst.

Borghini en Abragam [24]) pasten, bij een frequentie ν_S van ca. $3{,}5 \times 10^4$ MHz, een rechthoekige trilholte toe waarin een trilling met modus TE 102 werd opgewekt. De spoel werd daarbij geplaatst in het grensvlak tussen de twee staande halve golven (*fig. 13*). Een kleine spatie werd tussen de spoel en de trilholtewand gelaten om de inductielijnen van de spoel gelegenheid te geven zich aan de buitenkant van de spoel te sluiten.

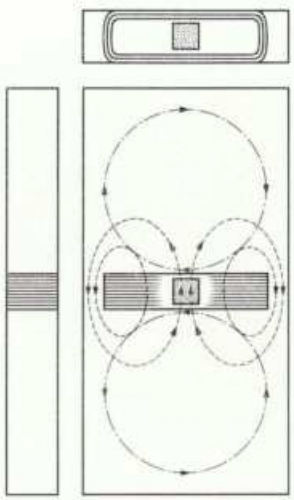


Fig. 13. De combinatie trilholte-spoel zoals gebruikt door Borghini en Abragam [24]). In de trilholte wordt een trilling met modus TE 102 opgewekt (punt-streeplijn). De spoel staat in het grensvlak tussen de twee staande halve golven. Tussen de spoel en de wand van de trilholte is een spleet, zodat de krachtlijnen van het spoelveld (streeplijnen) zich gemakkelijk kunnen sluiten. Het preparaat staat weer in het centrum.

Bij onze eigen proeven hebben wij een ovale trilholte toegepast met een lengte van een halve golf, bij $\nu_S = 10^4$ MHz. Men vindt deze geschetst in *fig. 14*. In de bodem *3* van de trilholte R is een opening *2* uitgespaard. De spoel C wordt buiten om de trilholte en over de opening heen gewikkeld. De magnetische flux van de spoel kan nu slechts de opening in de bodem passeren en door de in de zijwanden van de trilholte aangebrachte poortjes *1* teruglopen. Het preparaat (volume ca. 0,1 cm^3) wordt in het midden van de spoel boven de opening *2* geplaatst.

Wegens de grote afmetingen van de opening *2* zou, zonder verdere maatregelen, veel microgolfenergie uit de trilholte kunnen ontsnappen, waardoor de Q van de trilholte zeer klein zou worden. De onderzijde van het systeem is daarom afgesloten

[24]) M. Borghini en A. Abragam, C.R. Acad. Sci. **248**, 1803, 1959.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

met een dop *4* van messing. De ruimte achter het gat is daardoor totaal reflecterend gemaakt, met als resultaat een Q van ca. 2500.

De genoemde dop biedt ook het voordeel dat de trilholte van onderen kan worden afgesloten. Dit is van belang voor metingen bij lage temperaturen, waarbij de trilholte in een bad van b.v. vloeibaar helium moet worden gedompeld. Aanwezigheid van vloeistof in de trilholte zou aanleiding geven tot ongewenste verstemmingen, terwijl gasbelletjes een storing kunnen geven op het signaal. Om een goed thermisch contact te verkrijgen tussen het preparaat en het bad, wordt de trilholte gevuld met gasvormig helium. De trilholte is door middel van een golfgeleider W van niet-roestend staal verbonden met het systeem waarmee de p.r. gedetecteerd wordt. Een coaxiale leiding T_2 van nieuwzilver — evenals niet-roestend staal een slechte warmtegeleider — met een dunne koperen binnendraad zorgt voor de verbinding van de spoel met het systeem dat de lage frequenties opwekt en waarmee de k.r. gedetecteerd wordt.

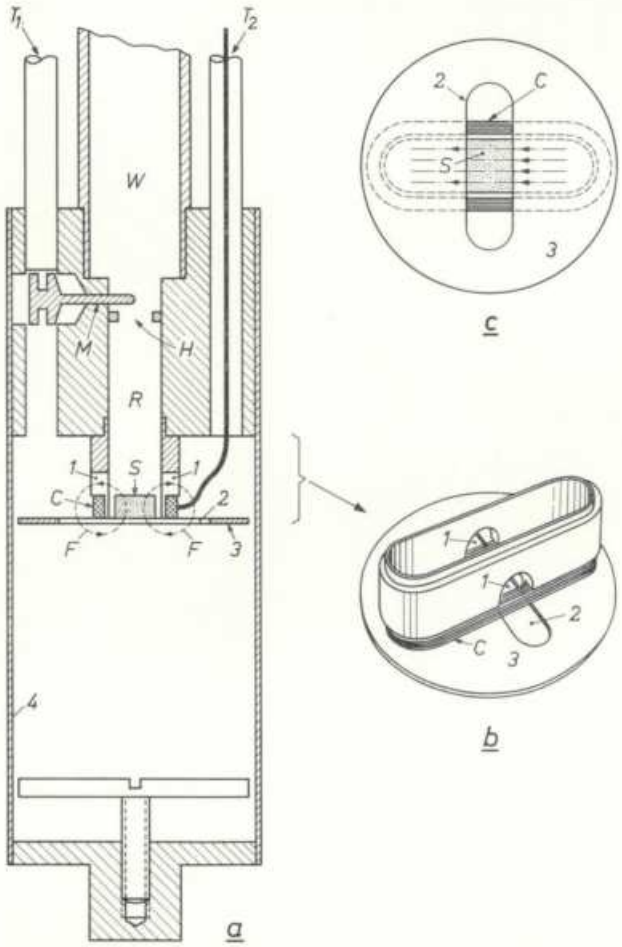


Fig. 14. De door ons gebruikte combinatie trilholte-spoel. *a*) Doorsnede van het geheel met een stuk van de golfpijp waarop de trilholte is aangesloten. R trilholte, via het koppelgat H aangesloten op de golfpijp W. M aanpaspen; deze kan worden gedraaid door middel van een excentriek (niet getekend) die bewogen wordt door een stang die door de buis T_1 gaat. C spoel die gevoed wordt via een coaxiale kabel T_2. S preparaat. De krachtlijnen F van het door de spoel opgewekte wisselveld kunnen zich sluiten via de poortjes *1* in de zijwand van de trilholte en een groot ovaal gat *2* in de plaat *3*. Dit wordt verduidelijkt door de perspectivische schets *b*. Het preparaat bevindt zich boven dit gat en rust b.v. op een plaatje kwarts (niet getekend) dat tegen de onderkant van *3* geklemd wordt. Het geheel wordt afgesloten met een kap *4* die de microgolven totaal reflecteert en het anderzijds mogelijk maakt het geheel in een bad vloeibaar helium te dompelen. *c*) Onderaanzicht van de plaat *3*.

Zoals men ziet, kunnen de wisselvelden op diverse manieren gerealiseerd worden. Het hangt geheel af van de doelstelling van het onderzoek, welk systeem het gunstigst is. In het algemeen moet met drie eisen rekening worden gehouden:

1) De trilholte mag niet te groot zijn. Dit is vooral van belang bij kryogeen werk. Bij het werken met vloeibaar helium moet nl. met een dubbele kryostaat worden gewerkt, een binnenkryostaat voor het vloeibare helium en daaromheen een buitenkryostaat met vloeibare lucht voor thermische isolatie. Heeft men nu een grote trilholte, dan wordt het geheel zeer omvangrijk en moet de magneet een zeer wijde luchtspleet hebben. Het opwekken van een voldoend sterk magneetveld vereist dan een zeer grote magneet.

2) De vulfactor moet zo groot mogelijk zijn, d.w.z. een zo groot mogelijk deel van het volume waarin het wisselveld aanwezig is, moet worden ingenomen door het preparaat. Voor het waarnemen van k.r. moet dus de vulfactor van de spoel groot zijn, voor p.r. die van de trilholte.

3) Ten slotte moeten de kwaliteitsfactoren van spoel en trilholte zo groot mogelijk zijn. Voor het teweegbrengen van de dynamische kernspinpolarisatie in een vloeistof is immers een sterk wisselveld van de frequnetie ν_S nodig. Een trilholte met lage Q zou dan te zware eisen stellen aan het vermogen van de desbetreffende zender. Verder is in het algemeen de detectiegevoeligheid van de magnetische resonantie (zowel k.r. als p.r.) evenredig met de kwaliteitsfactor.

Tot slot willen we omtrent de betekenis van de dynamische kernspinpolarisatie als experimentele techniek opmerken dat die uitgaat boven de waarde ervan voor het onderzoek van de magnetische resonantie als zodanig. Het dynamisch polariseren van kernmomenten, al of niet met hulp van de kernspindiffusie, is een techniek voor het richten van kernen die ook voor andere gebieden van onderzoek van belang is en voordelen biedt boven de „brute force"-methode. Deze eist een extreem sterk magneetveld en/of een extreem lage temperatuur.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Zo zou men b.v. in het geval van het beschreven experiment aan polytetrafluoretheen (zie blz. 212) bij hetzelfde magneetveld zonder dynamische polarisatie de stof tot 0,04 °K moeten afkoelen om dezelfde spinpolarisatie te bereiken. Vooral bij het beschieten van de kernen met deeltjes, zoals neutronen, heeft dit grote bezwaren: de warmteontwikkeling is dan spoedig storend. Past men dynamische polarisatie toe, dan behoeft men het rooster slechts af te koelen tot de temperatuur van vloeibaar helium, terwijl toch het kernspinsysteem de vereiste lage effectieve temperatuur heeft. Zeer onlangs heeft men met deze toepassing het eerste experimentele succes kunnen boeken. Dit betrof proeven over de verstrooiing van gepolariseerde snelle protonen aan dynamisch gepolariseerde protonen in een preparaat [25]).

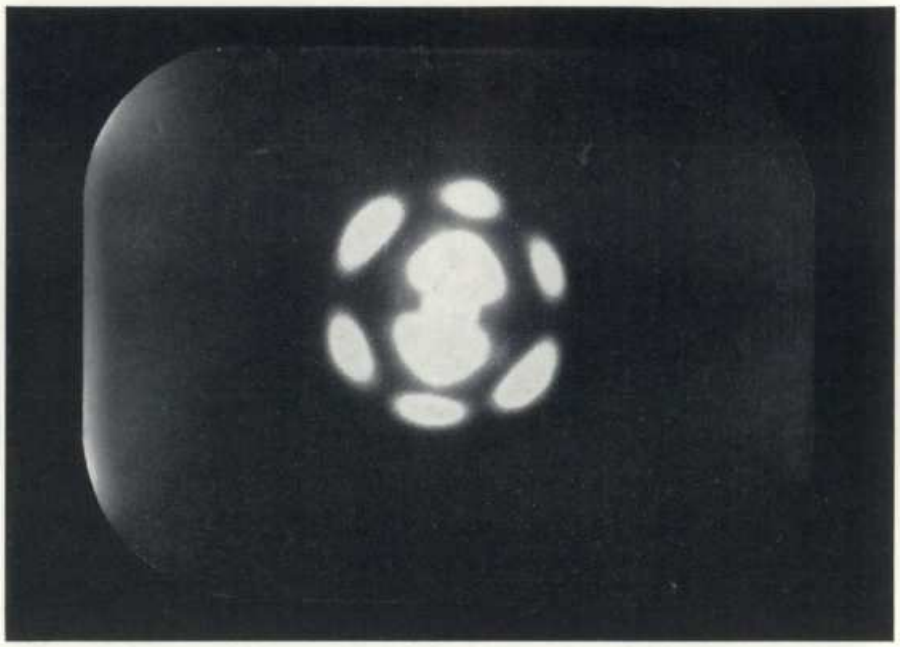
[25]) Mededeling van M. Borghini op het Congrès int. du Froid, Londen, sept. 1962.

Samenvatting. Na een recapitulatie van de theorie der paramagnetische resonantie (p.r.) en der kernspinresonantie (k.r.) wordt uitvoerig ingegaan op de verschijnselen die optreden wanneer bij een k.r.-onderzoek gelijktijdig de p.r. wordt geïnduceerd. Dit laatste kan, via de magnetische wisselwerking (koppeling) tussen de elektronenspins en de kernspins, leiden tot een dynamische kernspinpolarisatie, die een versterking van het k.r.-signaal tot gevolg heeft. Besproken wordt de kernspinpolarisatie via scalaire koppeling — deze treedt op als het elektron, quantummechanisch gesproken, een zekere kans heeft zich ter plaatse van de kern te bevinden — en via dipoolkoppeling. De verschijnselen verschillen naar gelang elektronen en kernen ten opzichte van elkaar in rust zijn of in beweging. Van al deze gevallen wordt de theorie kort besproken, waarbij zo veel mogelijk van ieder geval een of meer voorbeelden worden gegeven.

Behalve voor het onderzoek van de structuur der materie (structuur van moleculen en kristallen b.v.) kan men zich de beschreven effecten ook ten nutte maken op andere gebieden, b.v. voor het nauwkeurig meten van zwakke magneetvelden en voor kernfysisch onderzoek aan gerichte kernen. Ten slotte wordt kort uiteengezet aan welke eisen het instrumentarium voor dit type onderzoek moet voldoen, en worden enige bestaande uitvoeringsvormen kort besproken.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023



EEN KLEINE, STABIELE GASLASER

537.525:535.339

De elektromagnetische straling die een ongemoduleerde radiozender levert, heeft nagenoeg het karakter van een enkele doorlopende sinusgolf. Ze is derhalve coherent en monochromatisch. De straling daarentegen die een der gebruikelijke lichtbronnen levert, b.v. een natriumlamp, bestaat — ook als we slechts één spectraallijn beschouwen — uit talrijke golven, in willekeurige faze door de bijdragende atomen uitgezonden. Ze is dus incoherent, en de spectraallijnen hebben ieder een relatief grote spectrale breedte.

Sinds enkele jaren heeft men nu de beschikking gekregen over een soort lichtbron die evenals een radiozender een coherente en monochromatische straling levert, de zg. LASER. De naam is een afkorting van „Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation". (Men spreekt ook wel van „optische MASER", waarbij M staat voor „Microwave".) De genoemde eigenschappen en nog andere, die te danken zijn aan de speciale uitvoering — onder meer een scherpe bundeling van het uitgestraalde vermogen —, maken deze lichtbronnen wetenschappelijk zeer interessant en openen grote perspectieven voor hun praktische toepassing [1]).

In talrijke laboratoria wordt dan ook aan het onderzoek en de ontwikkeling van de laser gewerkt.

Ons eigen werk in deze richting heeft onlangs tot een resultaat geleid dat we hier heel kort willen beschrijven [2]). We hopen er te zijner tijd een uitvoeriger artikel aan te wijden.

Het genoemde werk betreft de zg. gaslaser (in tegenstelling tot de vastestoflaser, die we hier terzijde zullen laten). De gestimuleerde emissie, waarop de werking van de laser berust, bestaat daarin, dat een atoom met verhoogde waarschijnlijkheid een met straling gepaard gaande sprong vanuit een aangeslagen toestand naar een toestand met lager energieniveau maakt indien het zich in een veld van straling van dezelfde golflengte bevindt; bovendien vindt de sprong van het atoom op een zodanig tijdstip plaats dat de uitgezonden straling *in faze* met de stimulerende straling is. Deze laatste wordt daardoor versterkt. In een gas is de bereikbare versterking doorgaans klein, b.v. enkele procenten per meter lengte van de weg die de straling in het gas aflegt. Toch kan men in een gaszuil van relatief geringe lengte zeer grote versterkingen bereiken, door aan de einden evenwijdige vlakke spiegels aan te brengen en de afstand tussen de

[1]) A. L. Schawlow en C. H. Townes, Infrared and optical masers, Phys. Rev. **112**, 1940-1949, 1958. Een goed overzicht met uitvoerige bibliografie vindt men in W. Kaiser, Der optische Maser, Physica status solidi **2**, 1117-1145, 1962 (no. 9).

[2]) Zie ook: H. G. van Bueren, J. Haisma en H. de Lang, Physics Letters (Amsterdam) **2**, 340, 1962 (no. 7).

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

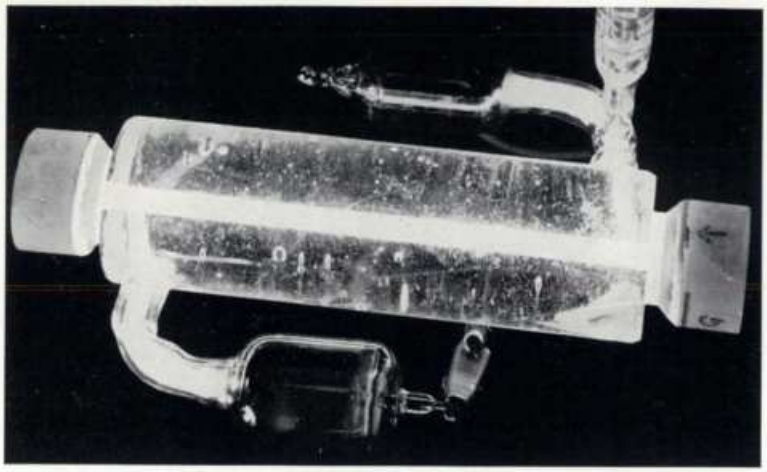


Fig. 1. De kleine gaslaser bestaat uit een cilindrisch kwartsblok van 12 cm lengte, waarvan de eindvlakken tot op 0,1 μm vlak zijn gepolijst en waarin een axiale boring van slechts 3 mm diameter is aangebracht. Tegen de eindvlakken zijn twee, nog beter vlak gepolijste kwartsblokken met infrarood reflecterende interferentieverspiegeling (reflexie 99%) geplaatst, die hierop, alleen door de adhesiekrachten, een vacuümdichte afsluiting geven. De spiegels behoeven dus niet te worden aangesmolten. De grote dikte van het kwartsblok (35 mm) is noodzakelijk om het systeem mechanisch star genoeg te maken en om een temperatuurverdeling met goede cilindrische symmetrie van de „trilholte" te waarborgen.

De elektrische ontlading in het gasmengsel waarmee de buis wordt gevuld (85% He + 15% Ne, druk 3 torr) wekken we op door gelijkstroomtoevoer via elektrodes in de twee aangesmolten zijbuisjes, die aansluiten op dwarsboringen in het kwartsblok. De lengte van de actieve gaszuil tussen de dwarsboringen is 10 cm.

spiegels nauwkeurig gelijk aan een geheel aantal halve golflengten van de straling te maken: de straling kan dan talrijke malen in het gas heen en weer lopen, men krijgt een soort terugkoppeling in de juiste faze, en de resulterende versterking kan zo groot worden dat zelfexcitatie van de straling mogelijk is. Men heeft dan geen lichtversterker (analoog met de maser voor microgolven [3]), maar een oscillator voor lichtgolven, dus een lichtbron, die continu straling kan uitzenden.

Het proces van de gestimuleerde emissie kan alleen merkbaar worden indien een voldoend aantal atomen in de vereiste aangeslagen toestand gebracht zijn. Daarvoor zorgt men door een, meestal vrij ingewikkeld, aanslagmechanisme met een eigen energiebron („optische pomp"). Bij de vorm van de gaslaser die we hier op het oog hebben, gebruikt men als medium een mengsel van neon en helium. De neonatomen leveren een gestimuleerde emissie op golflengte 1,153 μm, dus in het nabije infrarood. De heliumatomen kunnen, indien zelf met behulp van een elektrisch veld aangeslagen, de vereiste pompwerking uitoefenen. Het mengsel Ne+He kan daardoor, bij een geschikte mengverhouding en keuze van alle andere parameters, als laser werken indien men het tussen spiegels plaatst als boven vermeld en er eenvoudig een gasontlading in opwekt [4]).

Strevende naar een voldoende versterking, heeft men aanvankelijk met gaszuilen van 50 tot 100 cm lengte gewerkt. Het is zeer aantrekkelijk, tot kortere zuilen over te gaan, aangezien men dan veel handzamer opstellingen krijgt, waarbij bovendien gemakkelijker is te voldoen aan de eisen die aan de evenwijdigheid der beide eindspiegels worden gesteld en waarbij de gevoeligheid voor mechanische trillingen geringer is. Het is ons nu gelukt, een laser te maken met een gaszuil van slechts 10 cm lengte. Dit is o.a. te danken aan het gebruik van

[3]) Zie b.v. R. W. DeGrasse, D. C. Hogg, E. A. Ohm en H. E. D. Scovil, Ultra-low-noise measurements using a horn reflector antenna and a traveling-wave maser, J. appl. Phys. **30**, 2013, 1959.

[4]) A. Javan, W. R. Bennett Jr. en D. R. Herriott, Population inversion and continuous optical maser oscillation in a gas discharge containing a He-Ne mixture, Phys. Rev. Letters **6**, 106-110, 1961 (no. 3).

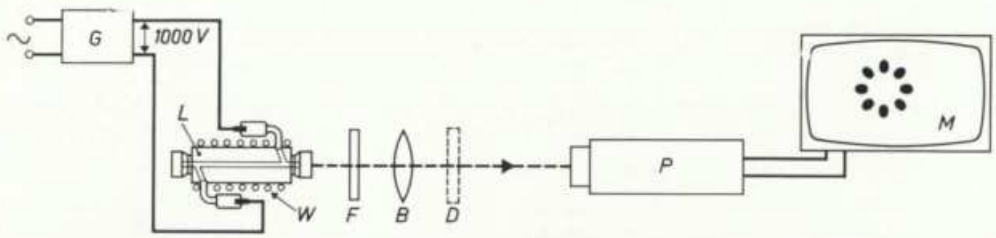


Fig. 2. De gehele opstelling. *L* laserbuis, met voedingsbron *G* (in dit geval een plaatspanningsapparaat). De uit een der eindvensters tredende laserstraling wordt door lens *B* op de fotokatode van een voor infrarood gevoelig loodoxyde-vidicon *P* gefocusseerd. Het filter *F* onderdrukt de zichtbare, niet van de laserwerking afkomstige, straling van de gasontlading. *D* is een draaibare polarisator, waarmee men de polarisatietoestand der uitgezonden straling onderzoekt. *M* televisiebeeldbuis waarop de ruimtelijke verdeling van de infrarode laserstraling zichtbaar wordt. *W* verwarmingsdraad.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

een nauw kanaal voor de gasontlading en aan een uitvoering van de spiegels waardoor de reflexie- en andere verliezen tot minder dan 1%, de fouten in vlakheid der spiegels tot ca. 0,03 μm en die in evenwijdigheid tot minder dan één boogsecunde worden teruggebracht. De buis is in *fig. 1* afgebeeld, in het onderschrift vindt men enkele bijzonderheden over de constructie. De constructie is buitengewoon stabiel en het opwekken van de laserwerking vereist generlei moeilijke justeringen. Het nauwkeurig regelen van de afstand tussen de spiegelvlakken (wat men ook kan opvatten als het in resonantie brengen van de elektromagnetische trilholte, die door de laserbuis wordt gevormd) voeren we uit met behulp van een om de buis gewikkelde verwarmingsdraad, die een regelbare uitzetting teweegbrengt. Het continu uitgestraalde vermogen bedraagt enkele tiende milliwatt.

In *fig. 2* is de gehele opstelling weergegeven. De voeding van de laser is zeer eenvoudig, men heeft slechts een gelijkstroombron voor een vermogen van ca. 10 watt bij een spanning van ca. 1000 volt nodig. De gehele opstelling is daardoor gemakkelijk transporteerbaar. We maken de verkregen infrarode laserstraling zichtbaar door middel van een televisieketen met een in dit laboratorium ontwikkeld loodoxyde-vidicon („Plumbicon"), waarvan de fotogeleidende laag gevoelig is voor infrarood [5]). Deze laag wordt in het brandvlak van een lens gebracht, die op de as van de laser is geplaatst. Op het scherm van de televisiebeeldbuis wordt dan b.v. een beeld verkregen zoals in de titelfoto is weergegeven. De in een regelmatig patroon optredende lichtstippen zijn toe te schrijven aan nauwe lichtbundeltjes die onder zeer kleine hoeken uit de laserbuis treden en die vermoedelijk aan verschillende staande lichtgolven in deze buis beantwoorden (verschillende resonantietoestanden, behorende bij bepaalde trillingswijzen van de trilholte). De lichtbundeltjes verschillen onderling ook in polarisatierichting. Een gedetailleerde interpretatie kan hier niet worden gegeven. Hoe sterk het verschijnsel afhangt van de lengte van de laserbuis, blijkt ten duidelijkste als men tijdens het warm worden of afkoelen van de buis het beeld op het scherm een tijdlang gadeslaat: men ziet dit dan geleidelijk van patroon veranderen, ten gevolge van het ontstaan en verdwijnen van verschillende trillingswijzen. Dit gebeuren kon op een film worden vastgelegd, waarvan we in *fig. 3* een aantal beeldjes reproduceren.

J. HAISMA *),
S. J. van HOPPE *),
H. de LANG *),
J. van der WAL *).

[5]) E. F. de Haan e.a., nog niet gepubliceerd.

*) Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven.

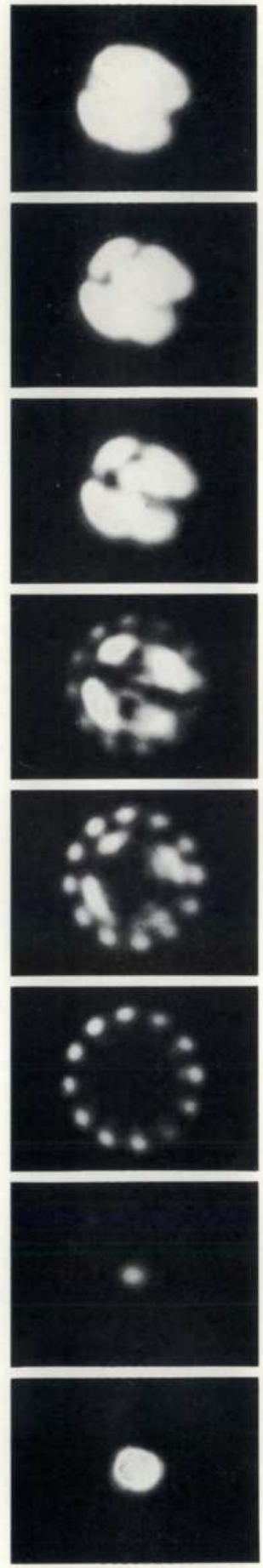


Fig. 3. Reeks beeldjes uit een 16-mm-film, opgenomen van het scherm van de beeldbuis. Tijdsafstand der beeldjes 3 seconden.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

WATERSTOF IN IJZER EN STAAL

I. OPLOSSING EN AFSCHEIDING

door J. D. FAST *) en D. J. van OOIJEN *).

546.72:546.11

Komen in een bepaald gebied van de wetenschap nieuwe voorstellingen naar voren, dan ziet men het wel gebeuren dat deze gedurende een zekere tijd alle aandacht van de onderzoekers in dat gebied opeisen en dat ervaringen die niet direct in het nieuwe beeld passen, in zo'n periode in vergetelheid raken.

Een voorbeeld vormt de dislocatietheorie in de metaalkunde, die ertoe geleid heeft vele oude ervaringen over de werkingen van waterstof in ijzer en staal te veronachtzamen. Uitgaande van recente experimenten laten de schrijvers zien dat pas de combinatie van de dislocatietheorie en de oudere opvattingen een bevredigend beeld geeft, vooral ook wat betreft de onverwachte breuken die zich in constructies van waterstofhoudend staal kunnen voordoen. Dit onderwerp trekt de laatste tijd zeer veel aandacht, omdat men het optreden van breuken onder invloed van waterstof als een van de oorzaken is gaan zien van verscheidene vliegtuig- en andere ongelukken.

Inleiding

Waterstof is een van de gevaarlijkste verontreinigingen in ijzer en staal. Wij willen in dit artikel, dat in twee delen verschijnt, een overzicht geven van enkele van de belangrijkste aspecten van de werkingen van waterstof in ijzer en staal. Er zal niet getracht worden volledig recht te doen aan de desbetreffende literatuur. Deze omvat nl. reeds enkele duizenden artikelen [1]), zodat elke poging om het onderwerp in extenso te behandelen tot een vrijwel onleesbaar dik boek met vele tegenstrijdige opvattingen zou leiden. Wij zullen in dit artikel veeleer ernaar streven, op grond van moderne inzichten en eigen ervaringen, een samenhangend beeld te geven, en wij verwijzen daarbij slechts naar een geringe fractie van de voor ons doel belangrijke literatuur. In het bijzonder willen wij in deel II van dit artikel een inzicht geven in de rol die waterstof speelt bij het ontstaan van breuken in staal.

Om te beginnen geven wij een korte bespreking van de oplosbaarheid, de diffusie en de wisselwerking met dislocaties. Daarbij wordt een aantal verschijnselen onder de aandacht gebracht die blijken samen te hangen met de vorming van waterstof van hoge druk in „fouten" van het rooster. Deze vorming van waterstof van hoge druk ligt aan de genoemde schadelijke werking van waterstof ten grondslag.

*) Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven.

[1]) Naar een aanzienlijk percentage van deze literatuur wordt verwezen in „Circular 511" van het National Bureau of Standards (U.S.A.), getiteld „Hydrogen embrittlement of steel, review of the literature", 1951, en in de overzichten: Donald P. Smith, Hydrogen in metals, Chicago Univ. Press 1948; P. Cotterill, The hydrogen embrittlement of metals. Progr. Materials Sci. **9**, no. 4, 1961; M. Smialowski, Hydrogen in steel, Pergamon Press, Londen 1962.

De oplosbaarheid en de diffusie van waterstof in ijzer

De oplosbaarheid van waterstof in ijzer is volgens veler onderzoekingen evenredig met de wortel uit de druk van de gasvormige waterstof waarmee het metaal in contact is [2]). Hieruit volgt dat de opgeloste waterstof niet als moleculen H_2 maar als atomen H in het metaal aanwezig is. (Hetzelfde geldt voor waterstof, opgelost in andere vloeibare of vaste metalen.)

Uit metingen van de roosterconstanten en het soortelijk gewicht blijkt dat waterstof interstitieel in metalen oplost, hetgeen betekent dat de opgeloste waterstofatomen geen metaalatomen in het kristalrooster vervangen, maar dat zij in de ruimten tussen de metaalatomen, in de interstities, aanwezig zijn.

De oplosbaarheid van waterstof in een metaal neemt, volgens bekende thermodynamische wetten, bij stijgende temperatuur toe indien het oplossen een endotherm proces is, d.w.z. indien tijdens het oplossen bij gelijkblijvende temperatuur warmte uit de omgeving wordt opgenomen. Daarentegen neemt de oplosbaarheid bij stijgende temperatuur af indien het oplossen een exotherm proces is, d.w.z. indien tijdens het oplossen bij gelijkblijvende temperatuur warmte aan de omgeving wordt afgestaan. Voor het systeem ijzer-waterstof geldt het eerste: de oplosbaarheid neemt bij stijgende temperatuur toe. *Fig. 1* geeft oplosbaarheidswaarden op grond van de reeds geciteerde literatuur [2]).

[2]) A. Sieverts, G. Zapf en H. Moritz, Z. phys. Chem. **A 183**, 19, 1938/39; M. H. Armbruster, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1043, 1943; W. Geller en Tak-Ho Sun, Arch. Eisenhüttenw. **21**, 423, 1950.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

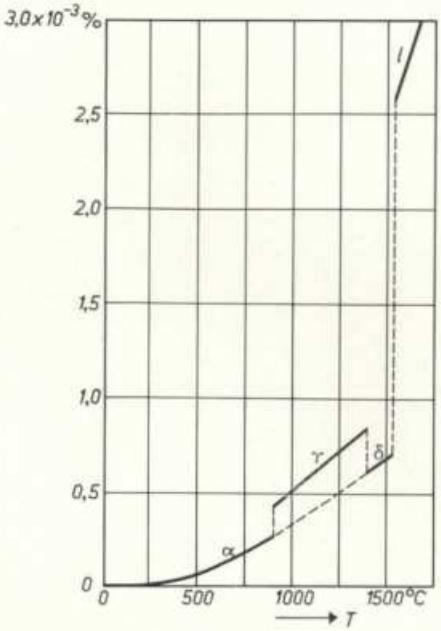


Fig. 1. De oplosbaarheid van waterstof in ijzer in gewichtsprocenten als functie van de temperatuur in °C. Met α, γ, δ en l zijn resp. α-, γ- en δ-ijzer en vloeibaar ijzer aangeduid.

Dat de oplosbaarheid van waterstof in vloeibaar ijzer zoveel groter is dan die in vast ijzer, zoals fig. 1 goed laat zien, heeft uiterst belangrijke consequenties voor de ijzer- en staalbereiding. De plotselinge daling van de oplosbaarheid bij het stollen kan porositeit in gietstukken en lassen veroorzaken. Dit wordt op extreme wijze gedemonstreerd door *fig. 2*. De figuur toont de poriën en holten in een ijzeren staaf, welke is verkregen door ijzer in waterstof van 1 atm te smelten en daarna in een met water gekoelde koperen coquille te gieten.

Onder de interstitieel in metalen oplossende elementen (H, C, N, O) neemt waterstof een uitzonderingspositie in. Zijn diffusiecoëfficiënt is zeer veel groter dan die van de andere genoemde elementen, in ijzer bij 20 °C b.v. niet minder dan 10^{12} maal zo groot als die van koolstof en stikstof (zie *tabel I*). Deze uitzonderlijk snelle diffusie kan worden verklaard door te onderstellen dat de waterstof zich als proton van de ene interstitie naar de andere verplaatst. De diameter van een proton is immers slechts een honderdduizendste van die van

Tabel I. Diffusiecoëfficiënten D van N, C en H in α-ijzer.

Temp. °C	D(N) cm²/s	D(C) cm²/s	D(H) cm²/s
20	$8{,}8\times10^{-17}$	$2{,}0\times10^{-17}$	$1{,}5\times10^{-5}$
100	$8{,}3\times10^{-14}$	$3{,}3\times10^{-14}$	$4{,}4\times10^{-5}$
200	$1{,}7\times10^{-11}$	$1{,}0\times10^{-11}$	$1{,}0\times10^{-4}$
300	$5{,}3\times10^{-10}$	$4{,}3\times10^{-10}$	$1{,}7\times10^{-4}$
400	$6{,}0\times10^{-9}$	$5{,}9\times10^{-9}$	$2{,}5\times10^{-4}$
500	$3{,}6\times10^{-8}$	$4{,}1\times10^{-8}$	$3{,}3\times10^{-4}$
700	$4{,}4\times10^{-7}$	$6{,}1\times10^{-7}$	$4{,}9\times10^{-4}$
900	$2{,}3\times10^{-6}$	$3{,}6\times10^{-6}$	$6{,}3\times10^{-4}$

een atoom of ion van koolstof of stikstof. Daarbij is het nog heel goed mogelijk dat de waterstof als atoom in de holten aanwezig is, en dus alleen als proton „springt". Men heeft waarschijnlijk te maken met een dissociatie-evenwicht van de eenvoudige gedaante

$$H \rightleftarrows p + e, \quad \ldots\ldots (1)$$

waarin p en e resp. een proton en een elektron voorstellen.

In overeenstemming met het voorgaande blijkt in metalen waarvoor dit onderzocht is — ijzer [3]), palladium [4]) en tantaal [5]) — een elektrolytisch transport van opgeloste waterstof in de richting van de negatieve pool op te treden, indien onder invloed van een gelijkspanning een elektrische stroom door het metaal vloeit.

---

[3]) A. Herold, Colloque sur la diffusion à l'état solide (organisé à Saclay, 1958), blz. 133, North Holland Publ. Co., Amsterdam 1959.

[4]) A. Coehn e.a., Z. Physik **62**, 1, 1930; ibid. **71**, 179, 1931; ibid. **83**, 291, 1933.

[5]) J. Wesolowski, J. Jarmula en B. Rozenfeld, Bull. Acad. Pol. Sci. chim. **9**, 651, 1961 (no. 10).

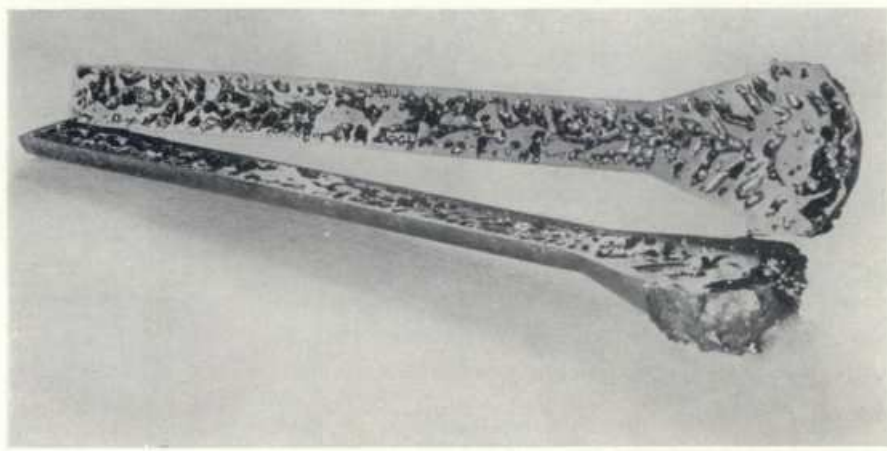


Fig. 2. Doorgezaagde staaf van zuiver ijzer, welke is verkregen door smelten en gieten in waterstof van 1 atm. Als gevolg van de sterke daling van de oplosbaarheid bij de stolling zijn vele met gas gevulde holten in het metaal gevormd.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Vangplaatsen

Tot dusver is alleen nog gesproken over de oplosbaarheid en de diffusie van waterstof in een ideaal ijzerkristal. Het gewoonlijk gebruikte ijzer of staal is polykristallijn, en bovendien bevat elk kristalletje verontreinigingen en roosterfouten. De verontreinigingen komen voor zowel in de vorm van opgeloste vreemde atomen als in de vorm van afzonderlijke fazen (b.v. als carbide of nitride). Bij deze „imperfecties" vinden de waterstofatomen plaatsen die energetisch gunstiger zijn dan de normale interstities, met name in de dislocaties (*fig. 3*) en ook in de omgeving van sommige vreemde atomen en aan de grensvlakken van de ijzerkristallen en de carbide- of nitridedeeltjes. Bij betrekkelijk lage temperaturen zullen deze roosterimperfecties dan als vangplaatsen („traps") werken voor de H-atomen, d.w.z. de gemiddelde verblijftijd van de H-atomen zal in deze plaatsen aanzienlijk groter zijn dan in de normale interstities. Zoals vanzelf spreekt, impliceert dit een verlaging van de diffusiecoëfficiënt en een vergroting van de oplosbaarheid. Maar in grote trekken blijft het beeld hetzelfde, d.w.z. de oplosbaarheid blijft afnemen bij dalende temperatuur en de diffusiesnelheid mag nog steeds uitzonderlijk hoog genoemd worden.

De wisselwerking tussen waterstof en dislocaties

De wisselwerking tussen de interstitiële atomen en de als vangplaatsen fungerende dislocaties kan een grote invloed hebben op de mechanische eigenschappen van een metaal. Uitvoerig bestudeerd is de in ijzer optredende wisselwerking tussen dislocaties en koolstof- of stikstofatomen. Wij zullen deze kort bespreken als introductie tot de overeenkomstige wisselwerking met waterstof, omdat deze laatste meer complicaties biedt en minder goed onderzocht is.

Aangezien de opgeloste C- of N-atomen die door diffusie in dislocaties terechtkomen, deze bij kamertemperatuur niet meer kunnen verlaten, vormen zich bij aanwezigheid van voldoende atomen op den duur ketens die zich over de gehele lengte van elke dislocatie uitstrekken [6]).

De vorming van deze strengen van C- of N-atomen heeft een grote invloed op de plastische eigenschappen. Plastische vervorming impliceert immers een verplaatsing van dislocaties. Hiertoe moeten ze eerst van de atoomstrengen worden losgemaakt,

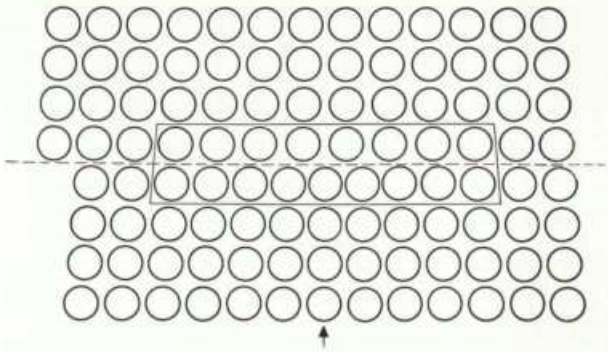


Fig. 3. Geschematiseerde voorstelling van een randdislocatie (volgens oude nomenclatuur „lijndislocatie" genoemd), in een enkelvoudig kubisch rooster van metaalatomen. De dislocatie kan men zich ontstaan denken door het met geweld inbrengen van een extra vlak atomen in de onderste helft van het kristal (pijl). Een interstitieel atoom vindt een energetisch gunstiger plaats in het midden van het omlijnde gebied dan in een interstitie van het ongestoorde rooster. De stippellijn duidt het glijvlak aan.

hetgeen een extraspanning vereist, die nadat de dislocaties eenmaal zijn losgemaakt, niet meer nodig is. Men begrijpt zo het optreden van een bovenste en een onderste vloeigrens in de trekrekkromme van vloeistaal [7]) (*fig. 4a*). Men begrijpt zo ook waarom onmiddellijk na een geringe plastische vervorming, wanneer de dislocaties dus nog vrij zijn, een duidelijke vloeigrens blijkt te ontbreken (fig. 4*b*). Laat men het materiaal daarna geruime tijd aan zichzelf over, dan diffunderen de C- en N-atomen weer naar de dislocaties, waardoor de bovenste en onderste vloeigrens terugkeren en het metaal moeilijker vervormbaar (harder en

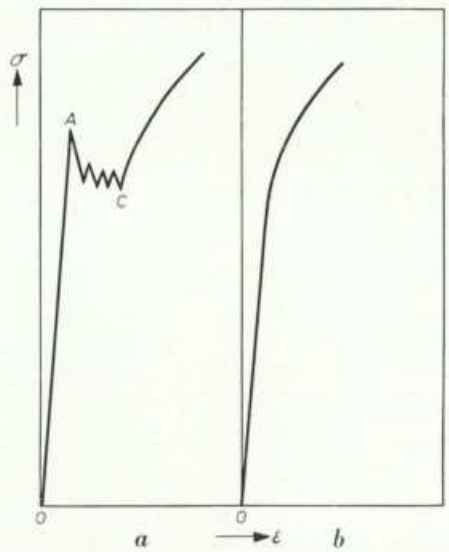


Fig. 4. Trek-rek-krommen van vloeistaal. Uitgezet is de trekspanning σ als functie van de deformatie ε. *a*) Het staal vertoont een scherpe bovenste vloeigrens bij *A*. *b*) Tot *C* voorgerekt materiaal vertoont bij hernieuwde belasting een trek-rek-kromme zonder vloeigrens.

[6]) Interstitiële atomen veroorzaken in kubisch ruimtelijk gecentreerde metalen zowel een volume-expansie als een tetragonale vervorming. Hierdoor kunnen zij in deze metalen niet alleen in randdislocaties, maar ook in schroefdislocaties met energiewinst worden opgenomen.

[7]) A. H. Cottrell, Dislocations and plastic flow in crystals, Clarendon Press, Oxford 1953.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

brosser) wordt. Men duidt dit spontane proces met de naam vervormingsveroudering aan. Zij wordt in hoofdzaak veroorzaakt door stikstofatomen, aangezien de oplosbaarheid van stikstof in ijzer veel groter is dan die van koolstof.

Nadere gegevens over de wisselwerking tussen koolstof- of stikstofatomen en dislocaties in ijzer heeft men o.m. afgeleid uit metingen van de inwendige wrijving. Terwijl in de normale interstities van het ijzerrooster aanwezige C- of N-atomen de bekende dempingspiek veroorzaken, waaraan de naam Snoek [8]) verbonden is, geven de sprongen van de atomen die in het spanningsveld van de dislocaties verkeren, aanleiding tot het ontstaan van een „abnormale" dempingspiek bij veel hogere temperatuur.

Voor een beter begrip hiervan zij vermeld dat zulk een op de sprongen van interstitiële atomen berustende dempingspiek — waarover wij in dit kader niet te zeer in bijzonderheden kunnen treden en waarvoor wij verwijzen naar de aangehaalde literatuur [8]) — zich manifesteert zodra de diffusiecoëfficiënt van deze atomen tussen zekere waarden ligt. Treedt de piek bij hogere temperaturen op, dan wil dat zeggen dat deze waarden pas bij hogere temperaturen bereikt worden, en hieruit volgt weer dat de desbetreffende atomen sterker gebonden zijn. Dat de sterkere binding inderdaad het gevolg is van de aanwezigheid in dislocaties, blijkt uit het feit dat de abnormale piek slechts optreedt als het stikstof- of koolstofhoudende ijzer koudgedeformeerd is, d.w.z. een betrekkelijk grote dislocatiedichtheid bezit. De piek is hoger naarmate de graad van plastische deformatie groter is, mits er een overmaat C of N in het metaal aanwezig is. *Fig. 5* vertoont een dergelijke piek gemeten aan stikstofhoudend ijzer en *fig. 6* een overeenkomstige piek gemeten aan koolstofhoudend ijzer.

Tegenstrijdige antwoorden zijn gegeven op de vraag of ook waterstof tot de elementen behoort die inwendige wrijving in ijzer kunnen veroorzaken. Gensamer en medewerkers [9]) beantwoorden deze vraag bevestigend op grond van dempingsmetingen aan een technisch staal beladen met waterstof. Heller [10]) vindt eveneens een dempingspiek in waterstofhoudend ijzer. Hij belaadde draden van tamelijk zuiver ijzer met waterstof en met deuterium en vond bij een frequentie van 1 hertz een

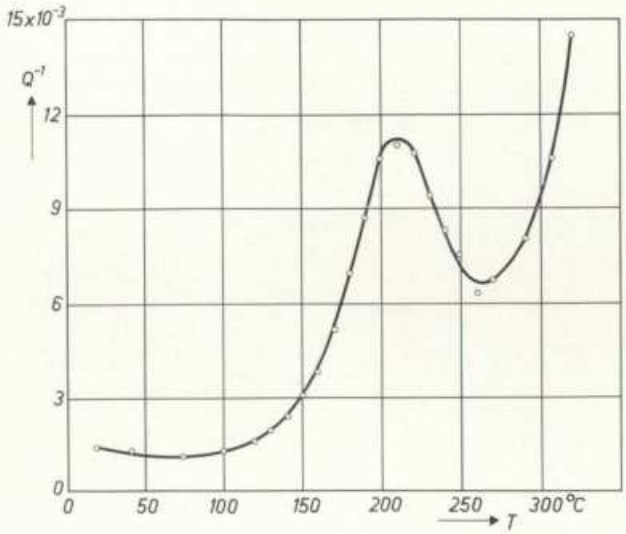


Fig. 5. Abnormale dempingspiek gemeten aan een ijzerdraad na beladen met stikstof in ammoniakhoudende waterstof bij 550 °C, koudtrekken tot 60% vermindering van doorsnede en 1 uur verhitten op 350 °C. Verticaal is uitgezet $1/Q$, welke grootheid gelijk is aan het logaritmisch decrement, gedeeld door π, van torsietrillingen van de draad. Trillingsfrequentie 0,13 hertz. (Ontleend aan T. S. Kê, Trans. AIME **176**, 448, 1948.)

dempingspiek bij 30 °K in de waterstofhoudende en een bij 35 °K in de deuteriumhoudende draden. Ook hij schrijft de pieken toe aan „Snoek-sprongen" van opgeloste H- en D-atomen, analoog aan die van C- en N-atomen.

Na een plastische deformatie van hun waterstofhoudende staal vinden Weiner en Gensamer [9]) een dempingspiek bij veel hogere temperatuur, nl. bij ca. 105 °K. Het ligt voor de hand te onderstellen dat deze op overeenkomstige wijze moet worden verklaard als de hiervoor besproken abnormale pieken, veroorzaakt door koolstof en stikstof.

In afwijking van het gedrag van de abnormale stikstof- en koolstofpiek, treden echter bij de

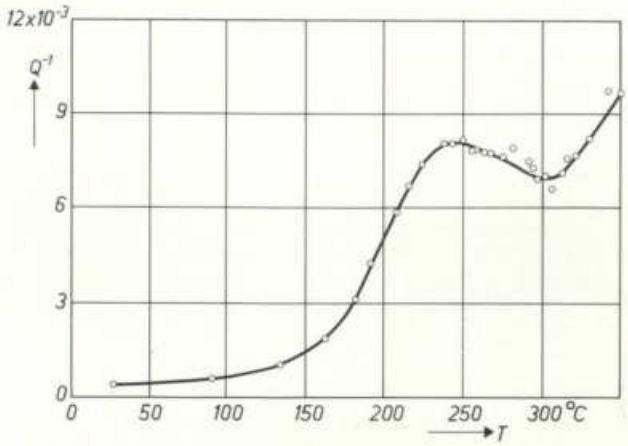


Fig. 6. Abnormale dempingspiek gemeten aan een ijzerdraad na beladen met koolstof in heptaanhoudende waterstof, koudtrekken tot 25% vermindering van doorsnede en enkele uren verhitten op 250 °C. Verticaal is uitgezet $1/Q$. Trillingsfrequentie 2,2 hertz. (Ontleend aan K. Kamber, D. Keefer en C. Wert, Acta metallurgica **9**, 403, 1961, no. 5.)

[8]) J. L. Snoek, Physica **8**, 711, 1941 en **9**, 862, 1942. Zie ook: J. D. Fast en L. J. Dijkstra, Philips techn. T. **13**, 172, 1951.

[9]) L. C. Chang en M. Gensamer, Acta metallurgica **1**, 483, 1953; L. C. Weiner en M. Gensamer, Acta metallurgica **5**, 692, 1957.

[10]) W. R. Heller, Acta metallurgica **9**, 600, 1961 (no. 6).

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

abnormale waterstofpiek enkele merkwaardige feiten naar voren. In de eerste plaats blijkt hij *ook zonder opzettelijke plastische deformatie* in waterstofhoudend ijzer op te treden, en wel na enkele dagen verouderen bij 300 °K. In de tweede plaats verdwijnt hij ook weer vanzelf als men de veroudering op 300 °K lang genoeg voortzet (*fig.* 7).

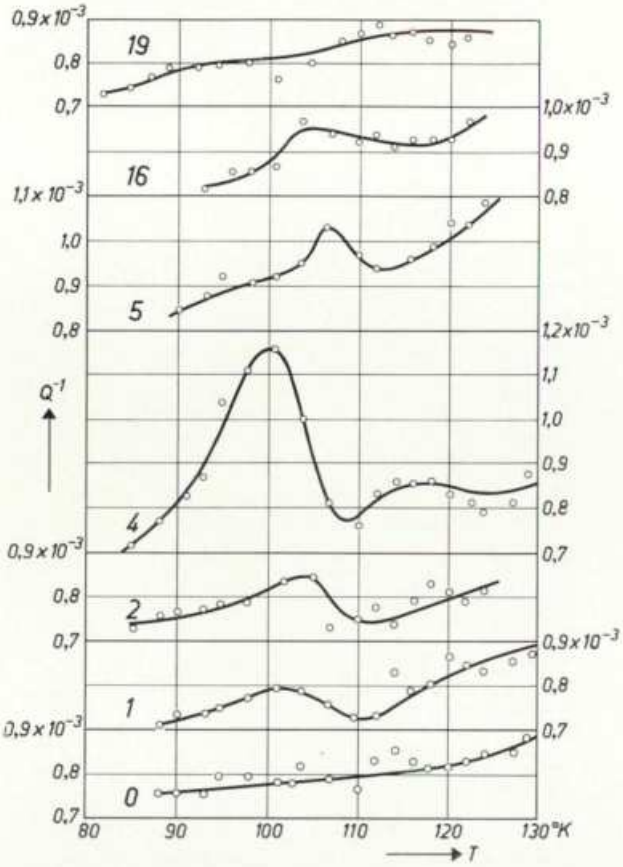


Fig. 7. Inwendige wrijving van staal, beladen met waterstof, na een veroudering gedurende verschillende tijden (trillingsfrequentie 20 hertz). De getallen in de figuur geven het aantal dagen gedurende hetwelk bij 300 °K werd verouderd. (Ontleend aan Weiner en Gensamer[9]).) Na vier dagen verouderen wordt een flinke dempingspiek bij ca. 100 °K waargenomen, die bij verder verouderen weer verdwijnt. Dergelijke verschijnselen, die niet optreden bij beladen met stikstof of koolstof, kunnen worden verklaard door de vorming van waterstof van hoge druk in fouten van het rooster.

Vorming van moleculaire waterstof in microholten van ijzer en staal

Het verschillende gedrag van stikstof- en koolstofhoudend ijzer enerzijds en waterstofhoudend ijzer anderzijds kan men als volgt begrijpen. Voor de interstitieel opgeloste H bestaat de specifieke mogelijkheid *zich in de moleculaire vorm in roosterfouten af te scheiden*. Hoewel deze eigenschap reeds lang bekend was, had men tot voor kort het grote belang hiervan onvoldoende ingezien. Weliswaar bestaat voor stikstof en koolstof in ijzer een vergelijkbare mogelijkheid: in het geval van N kan het nitride Fe_8N of Fe_4N en in het geval van C het carbide Fe_3C als een afzonderlijke faze precipiteren. Echter, door deze nitride- of carbidevorming daalt de vrije energie van het ijzer minder dan wanneer de N- en de C-atomen zich aan dislocaties binden. Dit blijkt b.v. uit de ervaring dat vervormingsveroudering niet alleen optreedt in ijzer dat opgeloste N of C bevat, maar ook in ijzer waarin alle stikstof of koolstof reeds in de vorm van nitride of carbide aanwezig is. Vanuit het precipitaat diffunderen in dit geval N- of C-atomen naar de dislocaties, hetgeen het geheel of gedeeltelijk in oplossing gaan van het precipitaat impliceert.

Voor waterstof geldt juist het omgekeerde: de vrije energie van het ijzer daalt meer als de waterstof zich in de vorm van H_2 afscheidt dan wanneer deze zich aan dislocaties bindt. Er vormen zich dientengevolge H_2-moleculen in alle microholten en roosterfouten die plaats bieden aan deze moleculen. Plaatselijk kunnen hierdoor grote gasdrukken ontstaan, die een plastische deformatie van het omringende metaal veroorzaken. De hierdoor gevormde nieuwe dislocaties zullen een gedeelte van de nog opgeloste waterstof opnemen, waarna de abnormale H-piek zich kan manifesteren. Aangezien echter de vrije energie nog meer daalt door de vorming van H_2, verdwijnt de abnormale piek ten slotte weer, zoals door fig. 7 gedemonstreerd werd.

Rogers [11]) constateerde aan enkele technische staalsoorten het merkwaardige verschijnsel dat ze na een elektrolytische belading met waterstof tijdelijk geen duidelijke vloeigrens meer vertonen. Dit feit kan op overeenkomstige wijze verklaard worden als het hiervoor besproken spontane opkomen van de abnormale H- piek na een belading met waterstof: de vele nieuwe dislocaties die zich tijdens en na de belading vormen als gevolg van de plastische deformatie bij de vorming van H_2, zijn (nog) niet door N- of C-atomen verankerd en hebben derhalve geen extraspanning nodig om in beweging te worden gebracht.

Met de precipitatie van waterstof in microholten hangt ook samen de ervaring dat bij lage temperaturen (schijnbare!) waarden van de oplosbaarheid worden gevonden die veel groter zijn dan men zou verwachten op grond van een extrapolatie van de metingen bij hoge temperaturen. Het verschil is te groot dan dat men het alléén zou kunnen verklaren uit de binding van H-atomen (of protonen) die bij lage temperaturen aan vangplaatsen optreedt. Men kan dit verschil begrijpen uit de feiten dat de evenwichtsdruk van de moleculaire waterstof bij dalende temperatuur steeds groter wordt (zie beneden) en dat de eenmaal in holten afgescheiden waterstof deze bij lage temperaturen niet meer kan verlaten. De aldus „ingesloten" waterstof is natuurlijk niet opgelost.

[11]) H. C. Rogers, Acta metallurgica **4**, 114, 1956 en Trans. AIME **215**, 666, 1959.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Als we denken aan de grote diffusiesnelheid van waterstof in ijzer, is deze mogelijkheid van insluiting van waterstof eigenlijk nogal onverwacht. Bij temperaturen boven ca. 200 °C zal de waterstof wél volgens verwachting snel het ijzer verlaten, maar bij lagere temperaturen, alhoewel de diffusie ook dan nog zeer snel verloopt, is van een ontsnapping van waterstof hoegenaamd geen sprake meer. (Was het anders, dan zou men waterstof niet in ijzeren cilinders kunnen bewaren!) De verklaring is dat voor het verlaten van het ijzer niet alleen diffusie maar ook oppervlakreacties vereist zijn, met name de omzetting van moleculaire waterstof in atomaire (aan het oppervlak van de holten) en de omgekeerde reactie (aan het buitenoppervlak). Speciaal de eerste reactie verloopt bij lage temperaturen uiterst langzaam [12]). Een en ander wordt nog nader toegelicht in *fig. 8*.

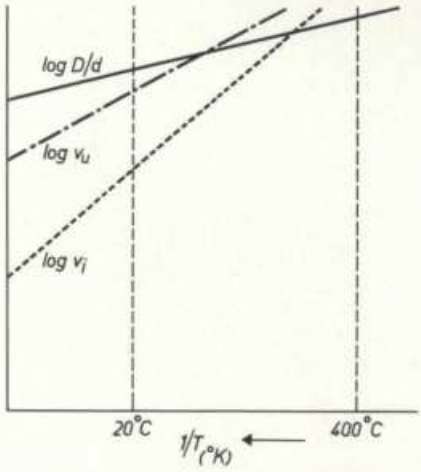


Fig. 8. De figuur beeldt op schematische wijze uit dat voor het systeem ijzer-waterstof de processen van intree, uittree en diffusie van het gas zeer verschillende temperatuurcoëfficiënten hebben. Als functie van $1/T$ zijn op logaritmische schaal uitgezet resp. de diffusiesnelheid D/d (getrokken lijn), de uittreesnelheid v_u (punt-streeplijn) en de intreesnelheid v_i (gestippelde lijn). De ligging van deze twee laatste lijnen hangt enigszins af van de gesteldheid van het oppervlak, zonder dat dit het schema wijzigt. Men ziet dat de uittree- en de intreesnelheid sneller bij dalende temperatuur afnemen dan de diffusiesnelheid. Zo ontstaat bij kamertemperatuur de op het eerste gezicht onverwachte situatie dat enerzijds de permeabiliteit van ijzer voor waterstof zo klein is dat men dit gas gerust in ijzeren cilinders kan bewaren, en dat anderzijds de diffusiesnelheid nog steeds uitzonderlijk hoog genoemd mag worden.

De precipitatie van H_2 in roosterfouten ligt tevens ten grondslag aan de vele schadelijke effecten die door waterstof in staal worden veroorzaakt. Zij is voor het begrijpen van de rol van waterstof in staal van zo overheersend belang dat het verdere deel van dit artikel geheel aan de H_2-vorming en haar gevolgen gewijd is.

Indien een stuk ijzer bij b.v. 1100 °C omgeven wordt met H_2 van 1 atm, dan wordt zoals fig. 1 laat zien 0,0006 g waterstof (7 cm³ H_2 van 0 °C en 1 atm) per 100 g ijzer opgelost. Wordt zo'n stuk ijzer snel tot 20 °C afgekoeld, dan is het waterstofgehalte onmiddellijk na het afkoelen nog onveranderd, zo niet vlak onder het oppervlak, dan toch in het binnenste van het materiaal. Het gehalte aan opgeloste waterstof is dan ongeveer $10^4\times$ zo groot als het gehalte dat het in evenwicht bij 20 °C en 1 atm waterstof zou hebben. Gezien de eerder vermelde evenredigheid van de oplosbaarheid met de wortel uit de waterstofdruk, kan men berekenen dat dit hoge gehalte bij deze temperatuur alleen in evenwicht kan bestaan met een H_2-druk van 10^8 atm. De opgeloste waterstof zal dan ook trachten het rooster door diffusie te verlaten en elke inwendige holte te vullen met een druk die maximaal gelijk is aan de evenwichtsdruk. (De werkelijk bereikte druk is lager naarmate het holtevolume groter is.)

Kwantitatief behoeft dit beeld nog een correctie: we hebben er geen rekening mee gehouden dat bij dergelijke hoge drukken de waterstof zich niet meer als ideaal gas gedraagt en de genoemde evenredigheid niet meer opgaat. Neemt men dit bij de berekening in aanmerking, dan vindt men bij 20 °C voor het verband tussen de evenwichtsdruk en het H-gehalte de kromme van *fig. 9*. We lezen eruit af dat in het besproken geval de evenwichtsdruk niet 10^8, maar „slechts" 10^4 atm is.

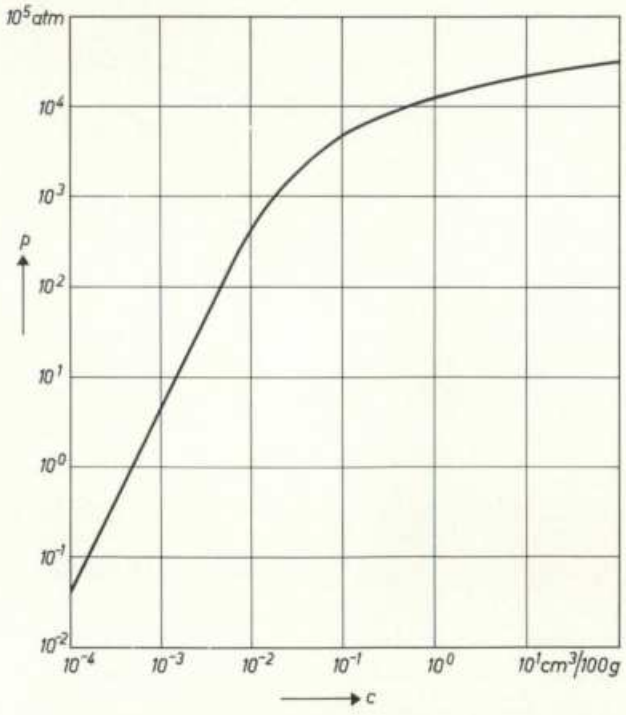


Fig. 9. De in staal atomair opgeloste waterstof is in evenwicht met moleculaire waterstof. Rekening houdend met afwijkingen van het ideale gedrag is de evenwichtsdruk p van de moleculaire waterstof berekend en weergegeven als functie van de concentratie c van de atomaire waterstof voor een temperatuur van 20 °C. (Ontleend aan G. Vibrans, Arch. Eisenhüttenw. **32**, 667, 1961.)

[12]) Meet men bij lage temperatuur de snelheid waarmee waterstof door een ijzeren wand dringt, of uit ijzer ontwijkt, dan zou men hieruit bij verwaarlozing van de oppervlakreacties waarden voor de diffusiecoëfficiënt berekenen die veel te klein zijn, soms zelfs wel 10000 maal. Voor een uitvoerige bespreking van deze kwestie, zie J. D. Fast, Philips techn. T. **6**, 369, 1941 en **7**, 74, 1942.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Een dergelijke evenwichtsdruk kan door overschrijden van de cohesievastheid van het materiaal gemakkelijk breuken doen ontstaan, doch alleen wanneer er fouten aanwezig zijn. In een ideaal monokristal van ijzer zouden ook veel grotere waterstofgehalten dan de genoemde geen aanleiding geven tot breuken. De schadelijke effecten treden pas op zodra fouten in het metaal aanwezig zijn (of door plastische deformatie geïntroduceerd worden), waarin de precipitatie van H_2 tot de gevaarlijke druk ook werkelijk kan plaatsvinden.

Fig. 10. Blazen, gevormd bij het beitsen van staal. Bij het beitsen ontstaat atomaire waterstof, die naar binnen diffundeert en moleculaire waterstof vormt aan insluitsels in het staal. Waar deze vlak onder het oppervlak liggen, verschijnen de blazen. Vergroting 10×.

Waterstofgehalten als in bovenstaand voorbeeld komen bij de meeste technische staalsoorten voor, vaak zelfs nog grotere. Het voorbeeld is slechts in zoverre afwijkend van de werkelijkheid dat de meeste waterstof in staal niet afkomstig is van waterstofgas uit de omringende atmosfeer. Een der belangrijkste bronnen van waterstof in ijzer is waterdamp, die bij hoge temperatuur zowel met vast als vloeibaar ijzer als volgt reageert:

$$Fe + H_2O \rightleftarrows FeO + 2[H] . \quad . \quad . \quad (2)$$

De waterdamp kan afkomstig zijn van b.v. roest op het voor de staalbereiding gebruikte schroot, uit bestanddelen van de slak (kalk), uit de kroes- of ovenwand en uit de aanwezige gasatmosfeer. Bij het elektrisch booglassen met beklede laselektrodes is de bekleding de voornaamste bron van waterdamp.

Een tweede, eveneens zeer belangrijke, bron van waterstof in ijzer en staal is de waterstof die bij galvaniseren, beitsen of elektrolyse in atomaire vorm aan het oppervlak ontstaat.

Dat in waterstofhoudend staal inderdaad grote H_2-drukken kunnen ontstaan, kan door eenvoudige experimenten worden gedemonstreerd [13]). Dergelijke experimenten zijn reeds in 1924 gedaan. Typerend zijn de beide volgende. 1) Men ontwikkelt aan de buitenkant van een holle ijzeren cilinder (met gering holtevolume) langs elektrolytische weg waterstof, waardoor dit gas in atomaire vorm in betrekkelijk grote hoeveelheid in het metaal naar binnen dringt. Na enige tijd begint de druk in de holte, welke op een manometer kan worden afgelezen, op te lopen. Op deze wijze kan het ontstaan van een druk van enkele honderden atmosferen worden waargenoment waarna het experiment om veiligheidsredenen word, beëindigd. 2) Men ontwikkelt met behulp van een zuur of door elektrolyse atomaire waterstof aan de binnenkant van een open ijzeren pan die aan de buitenkant geëmailleerd is. Na enige tijd springt het email — soms op bijna explosieve wijze — van de pan af doordat zich waterstof van hoge druk tussen de ijzeren wand en het email heeft afgescheiden.

Moeilijkheden die met verschijnselen van deze aard samenhangen, doen zich in de emailleertechniek soms voor, als gevolg van de tijdens het emailleren optredende reactie tussen staal en stoom volgens vergelijking (2). De stoom komt vrij uit de stoffen die bij het emailleren gebruikt worden, voornamelijk uit de zg. „frit" [14]). Na afkoeling kan het metaal dan sterk oververzadigd zijn aan waterstof,

---

[13]) C. A. Edwards, J. Iron and Steel Inst. **110**, 9, 1924; P. Bardenheuer en G. Thanheiser, Mitt. K. W. I. Eisenforsch. **10**, 323, 1928.

[14]) D. G. Moore, M. A. Mason en W. N. Harrison, J. Amer. Ceramic Soc. **35**, 33, 1952.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

waardoor ernstige beschadiging van de emaillaag kan optreden.

Nauw verwant aan de afscheiding van waterstof onder hoge druk op het grensvlak van metaal en email is ook zijn afscheiding aan niet-metallische insluitsels in staal. Dit verschijnsel kan b.v. optreden als gevolg van het beitsen dat voorafgaat aan vertinnen of verzinken. Een gedeelte van de bij het beitsen gevormde atomaire waterstof diffundeert naar binnen en vormt H_2 aan de insluitsels. Dit kan tot de vorming van blazen op het oppervlak leiden, indien de insluitsels zo dicht onder het oppervlak liggen dat de waterstofdruk het bovenliggende metaal door plastische deformatie naar buiten kan drukken (*fig. 10*).

H_2-vorming kan in bepaalde gevallen ook betrekkelijk onschadelijk zijn. Er is reeds aangestipt dat de H_2-druk die zich in de poriën van het metaal kan instellen, kleiner is naarmate het (relatieve) poriënvolume groter is. Stalen lassen die door booglassen met bepaalde types van beklede elektrodes zijn verkregen, bevatten betrekkelijk veel poriën en kunnen daardoor veel waterstof bevatten zonder dat dit gas moeilijkheden veroorzaakt [15]).

Vorming van CH_4 van hoge druk

In koolstofhoudend ijzer en staal dat uitwendig in aanraking is met gasvormige waterstof, kan inwendig methaan (CH_4) gevormd worden volgens de reactie

$$Fe_3C + 2\,H_2 \rightleftarrows 3\,Fe + CH_4\,. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Bij 300 °C heeft de evenwichtsconstante van deze reactie een zodanige waarde dat met een H_2-druk van 1 atm een CH_4-druk van enkele duizenden atmosferen correspondeert. Bij hogere temperaturen wordt deze evenwichtsdruk van CH_4 kleiner, bij lagere temperatuur groter.

In de techniek heeft dit verschijnsel vooral vele beginmoeilijkheden opgeleverd bij het op grote schaal uitvoeren van een aantal bereidingen in de anorganische en organische chemie, b.v. bij de bereiding van ammoniak, methanol en benzine. Men slaagt er tegenwoordig in, de CH_4-vorming te voorkomen door legeringsbestanddelen aan het staal toe te voegen die met de koolstof zeer stabiele carbides vormen.

Vermeldenswaard is nog dat, aangezien reactie (3) exotherm is, het optreden van deze reactie de indruk kan wekken dat waterstof in een bepaald temperatuurgebied exotherm in plaats van endotherm in het metaal oplost.

In deel II van dit artikel zullen we laten zien dat de hier besproken vorming van moleculaire waterstof van hoge druk niet alleen in grove fouten (microholten) kan plaatsvinden doch ook in fouten van atomaire dimensies. Het zal dan blijken dat de kennis van dit verschijnsel ons in staat stelt vele andere van de schadelijke effecten van waterstof in staal te begrijpen. Tot de belangrijkste hiervan behoren de vermindering van de ductiliteit en het ontstaan van brosse breuken.

Samenvatting. Terwijl waterstof in ijzer interstitieel oplost in de vorm van atomen en vermoedelijk diffundeert in de vorm van protonen, kan in fouten van het rooster moleculaire waterstof worden gevormd. Dit laatste verklaart onverwachte verschijnselen, zoals het tijdelijk verschijnen van een „abnormale" dempingspiek bij verouderen, en het tijdelijk ontbreken van een duidelijke vloeigrens na elektrolytische belading. Door de vorming van moleculaire waterstof in microholten van ijzer en staal kunnen zeer hoge drukken ontstaan, hetgeen wordt aangetoond met berekeningen, experimenten en waarnemingen uit de praktijk. In het tweede deel van het artikel zal op deze grondslag een verklaring worden gegeven van de belangrijkste schadelijke effecten van waterstof in staal, met name de vermindering van de ductiliteit en het optreden van brosse breuken.

[15]) J. D. Fast, Philips techn. T. **11**, 101, 1949; P. D. Blake, Brit. Welding J. **4**, 146, 1957.

OVERZICHT VAN RECENTE WETENSCHAPPELIJKE PUBLIKATIES DER N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN

Van deze publikaties, voor zover niet met een sterretje * gemerkt, verstrekt de administratie van Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven, op aanvraag overdrukken.

R 426: J. D. Wasscher: Note on four-point resistivity measurements on anisotropic conductors (Philips Res. Repts. **16**, 301-306, 1961, no. 4).

De soortelijke weerstand van een homogeen materiaal kan worden bepaald met behulp van een plak van dit materiaal waarop vier puntcontacten worden aangebracht. Stuurt men een stroom door twee der contacten, dan ontstaat tussen de andere twee een potentiaalverschil dat evenredig is met deze stroom. De evenredigheidsconstante, die een maat is voor de soortelijke weerstand, hangt af van de geometrie van de opstelling. De auteur laat zien hoe de voor isotroop materiaal verkregen resultaten moeten worden aangepast voor anisotrope materialen. Hierbij maakt hij gebruik van een door Van der Pauw voorgestelde coördinatentransformatie. Behandeld worden de gevallen van vier contacten op een rechte lijn en vier contacten op de hoekpunten van een vierkant, beide zowel voor een plak materiaal die dun is als een plak die dik is ten opzichte van de afstanden der contacten. De opstelling in een vierkant blijkt het gevoeligst voor anisotropie. Tevens blijkt dat de drie hoofdwaarden van de weerstandstensor kunnen worden berekend uit metingen op slechts één vlak loodrecht op een hoofdrichting van de tensor. Het aanbrengen van correcties voor de eindige afmetingen van de contacten en van de materiaalplak wordt besproken.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

R 427: S. Duinker: Short-wavelength response of magnetic reproducing heads with rounded gap edges (Philips Res. Repts. **16,** 307-322, 1961, no. 4).

De berekening van de responsie van magnetische opneemkoppen die Westmijze heeft gegeven voor een spleet met ideale rechthoekige randen, is door de auteur uitgebreid tot het algemene geval van randen met een eindige kromtestraal. Door conforme afbeelding van de contour van de kop en van het potentiaalveld wordt een uitdrukking gevonden voor de spleetlengteverliesfactor. In deze uitdrukking komt als parameter voor het quotiënt van de straal van de afronding en de spleetlengte; men kan eruit afleiden dat bij toenemende kromtestraal de responsie van de kop afneemt en de effectieve spleetlengte groter wordt.

R 428: J. J. Scheer en J. van Laar: Photo-electric emission from cadmium telluride (Philips Res. Repts. **16,** 323-328, 1961, no. 4).

Het foto-elektrisch effect van CdTe werd gemeten zowel aan kristaloppervlakken als aan opgedampte lagen. Schone kristaloppervlakken werden vervaardigd door een kristal onder hoogvacuüm te splijten. De uit de metingen afgeleide krommen, die het verband weergeven tussen de fotostroom en de energie van de fotonen, vertonen een „staart" bij de grotere golflengten; deze staart wordt toegeschreven aan verontreinigingen. Uit de meetresultaten volgt dat de betrouwbaarste waarde van de uittreepotentiaal wordt verkregen wanneer men zich baseert op de emissie vanuit het oppervlak van een gespleten monokristal. Tot slot wordt de mogelijkheid besproken dat er een verband bestaat tussen de foto-elektrische eigenschappen van CdTe en van CdS.

R 429: W. Albers en K. Schol: The *P-T-X* phase diagram of the system Sn-S (Philips Res. Repts. **16,** 329-342, 1961, no. 4).

Bij de bepaling van het evenwicht tussen de vaste, de vloeibare en de gasvormige faze in het systeem Sn-S, zijn in het T-X_L-diagram twee maxima gevonden. Het eerste maximum treedt op bij de verbinding SnS bij een smelttemperatuur van $881{,}5 \pm 2$ °C en een partiële zwaveldruk van 0,033 atm. Het tweede maximum verschijnt bij de verbinding SnS_2; de overeenkomstige cijfers voor temperatuur en druk zijn 870 °C en 40 atm. Tussen 10 en 47 at.% S en misschien ook tussen 70 en 90 at.% S zijn de verschillende vloeistoffazen niet mengbaar. Bij het onderzoek is een verbinding ontdekt die ruwweg de samenstelling Sn_3S_4 bezit.

R 430: C. Grandjean: Study of germanium by transparency in infrared light; double refraction of silicon and germanium (Philips Res. Repts. **16,** 343-355, 1961, no. 4).

De inwendige elastische spanningen in transistors van Ge en Si kunnen worden opgespoord met behulp van het foto-elastisch effect. Dit onderzoek is vooral in het geval van Ge niet gemakkelijk doordat de foto-elastische constante k slechts een kleine waarde heeft (de auteur meet $k = 0{,}26$ voor Ge en $k = 1{,}97$ voor Si) en doordat Ge slechts doorzichtig is voor licht met $\lambda > 1{,}8$ μm. In de beschreven opstelling wordt als detector een PbS-fotocel gebruikt die gevoelig is in het golflengtegebied tussen 1,8 en 2,8 μm. Omdat deze detector puntvormig is, moet de onderzochte transistor worden afgetast met een lichtstip, wat wordt uitgevoerd met een zg. schijf van Nipkov, waaraan echter het nadeel van een klein scheidend vermogen is verbonden. Om ook zeer lokale spanningen te kunnen waarnemen wordt een opstelling met een groter scheidend vermogen voorbereid.

R 431: A. Bril en W. Hoekstra: Efficiencies of phosphors for short-wave ultra-violet excitation (Philips Res. Repts. **16,** 356-370, 1961, no. 4).

Als maat voor de fluorescentie van fosforen kan men het stralingsrendement (verhouding tussen de uitgestraalde en de opgenomen energie) of het quantumrendement (verhouding tussen het aantal uitgestraalde en opgenomen quanta) gebruiken. Deze rendementen zijn reeds door vele onderzoekers gemeten, maar hun resultaten blijken nogal uiteen te lopen, waarschijnlijk doordat men veelal indirecte meetmethodes gebruikt. Aansluitend op vroegere onderzoekingen, waarbij een absolute en directe methode voor het bepalen van rendementen bij katodestraalexcitatie werd ontwikkeld (zie Philips techn. T. **14,** 378-387, 1952), beschrijven de auteurs nu een dergelijke methode voor het geval dat de excitatie geschiedt met ultraviolette straling. Hierbij wordt gebruik gemaakt van een thermozuil, waarvan de grote gevoeligheid onafhankelijk is van de golflengte. Het artikel bevat grafieken en tabellen waarin de gemeten rendementen en de spectrale verdelingen van een aantal standaardfosforen van het National Bureau of Standards te Washington worden opgegeven. De rendementen van andere fosforen kunnen worden bepaald met behulp van een, eveneens in dit artikel beschreven, relatieve meetmethode door vergelijking met een standaardfosfor (b.v. $MgWO_4$).

R 432: W. G. Gelling en J. H. Haanstra: A red electroluminescent ZnSe phosphor (Philips Res. Repts. **16,** 371-375, 1961, no. 4).

Beschrijving van de bereiding van een elektroluminescerend fosfor die rood licht geeft en die bestaat uit ZnSe geactiveerd met Cu en Al. De luminescentie is sterk afhankelijk van de temperatuur; bij stijgende temperatuur treedt, op een punt beneden kamertemperatuur, plotseling een sterke afneming op. De temperatuur waar deze afneming begint, kan worden verhoogd tot kamertemperatuur door de frequentie van de exciterende elektrische spanning op te voeren. Bij 1500 Hz evenaart het quantumrendement van de rode emissie van ZnSe (Cu, Al) die van de, onder gelijke omstandigheden verkregen groene emissie van de standaardfosfor ZnS (Cu, Al).

R 433: P. A. H. Hart en C. Weber: Parametric-amplifier electron gun (Philips Res. Repts. **16,** 376-388, 1961, no. 4).

Beschrijving van de constructie en het onderzoek van twee types elektronenkanonnen waarvan de katodes niet (type van Brillouin) resp. wel („immersed flow"-type) afgeschermd zijn van het magnetische veld en die geschikt zijn voor toepassing in zeer ruisarme parametrische versterkbuizen. In verband met de toepassing moeten de kanonnen zowel een grote perveantie $(3 \times 10^{-6}\ AV^{-3/2})$, de perveantie wordt gedefinieerd als het produkt van de bundelstroom en de bundelspanning tot de macht $-3/2$) als een lage bundelspanning (6 V) hebben. Geconstrueerd volgens de gebruikelijke methodes, zouden de kanonnen dan te kleine afmetingen krijgen. Daarom zijn de beschreven kanonnen samengesteld uit een gedeelte met lage perveantie en hoge bundelspanning en een daarachter geplaatst lenzensysteem dat, met behoud van de goede focussering, de snelheid van de elektronen verlaagt totdat die overeenkomt met de verlangde bundelspanning en tegelijkertijd de perveantie tot de gewenste waarde verhoogt. Bij gegeven bundelstroom en -spanning en sterkte van het magnetische veld is de diameter van de bundel zo klein mogelijk gemaakt en de invloed van de ruimtelading is dus groot. Dit kan experimenteel worden vastgesteld door de kanonnen in te bouwen in experimentele buizen, zg. buizen van Adler en Wade, en dan de volgende grootheden te meten: de versterking waarbij het pompveld wordt gedefocusseerd (verzadigingsversterking) en de frequentie waarmee de elektronen roteren om een as die evenwijdig is met de bundelas en waaruit de bundeldiameter kan worden afgeleid. De gemeten waarden stemmen goed overeen met die welke worden gevonden met de bestaande theorie.

Bij het kanon van Brillouin is het minimumruisgetal 1,31 (wat overeenkomt met 90 °K) bij een versterking van 30 dB, de verzadigingsversterking is 50 dB. De overeenkomstige waarden bij gebruik van het andere kanon zijn resp. 1,4 (116 °K) bij 22 dB en 30 dB. Het kanon van Brillouin geeft dus de beste resultaten.

R 434: C. A. A. J. Greebe en W. F. Knippenberg: Grown *P-N* junctions in silicon carbide, II (Philips Res. Repts. **16,** 389-398, 1961, no. 4).

Voortzetting van het onderzoek naar de eigenschappen van *P-N*-overgangen die tijdens het groeiproces in SiC-kristallen zijn ontstaan (zie **R 392**). Er is nu bij een aantal monsters gevonden dat de stroomdichtheid in het overgangsgebied niet homogeen is. Voor foton-energieën die groter zijn dan de bandafstand kan de spectrale verdeling van de *P-N*-luminescentie, wanneer de spanning in de doorlaatrichting staat, in overeenstemming worden gebracht met de theorie van Roosbroeck en Shockley. Tot slot volgen een beschrijving en een analyse van een stroom-spanningskarakteristiek voor de doorlaatrichting, in welke karakteristiek men een aantal stroomcomponenten kan onderscheiden.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!